PRACE CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO W ROKU 1935

TRAVAUX DU LABORATOIRE CENTRAL DE L'INDUSTRIE SUCRIERE POLONAISE EN 1935

PODAŁ
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI

II

WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE
1936

Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w roku 1935.

PRACE
CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO
W ROKU 1935

TRAVAUX
DU LABORATOIRE CENTRAL DE L'INDUSTRIE SUCRIERE POLONAISE
EN 1935

PODAŁ
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI

II

30

WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE
1936

Druk. „BAGATELA", Al. Jerozolimskie 29, Tel. 9-40-99

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze w dziesięcioleciu 1925 — 1935 r.*)

Obejmując w 1925 r. kierownictwo C. L. C., przyjąłem, jako „swój", następujący *program działalności,* ustalony w 1902 r. przez p. d-ra L. Nowakowskiego, ówczesnego dyrektora C. L. C:

„Głównem zadaniem C. L. C. winny być:

1) badania nad technologicznemi zjawiskami podczas fabrykacji cukru,
2) badanie i ulepszenie kontroli chemiczno-technicznej,
3) badania materjałów pomocniczych, używanych w cukrownictwie, w szczególności węgla i smarów,
4) ocena wynalazków i ulepszeń fabrykacyjnych,
5) walka z sacharyną,
6) prowadzenie kursów i zajęć laboratoryjnych dla chemików i adeptów cukrownictwa".

W programie tym, w kilku zwięzłych punktach, zamknięta jest cała istotna treść usług, zarówno praktycznych jako też bardziej teoretycznych, jakie instytucja naukowo-badawcza typu C. L. C. może i winna świadczyć ogółowi polskiego przemysłu cukrowniczego. Ten więc program starałem się, w miarę sił i zdolności, wcielać w życie, z tym chyba tylko dodatkiem, iż piastując jednocześnie stanowisko profesora Politechniki, mogłem kształcić w dziedzinie technologji cukru większą liczbę przyszłych inżynierów-chemików oraz prowadzić — przy udziale asystentów, doktorantów i dyplomantów — ściślej naukowe badania w zakresie chemji i technologji cukrowniczej. Sprawą najistotniejszą w wykonaniu programu, na którą zawsze miałem zwrócone oczy, było nawiązanie i utrzymywanie *ścisłego kontaktu* z warsztatami pracy, t. j. *z cukrowniami,* w osobie ich kierowników i personelu technicznego. W tym kierunku miałem przygotowaną drogę przez poprzednika mego p. dyr. T. Śliwińskiego.

Sprawozdanie niniejsze obejmie, w krótkim zarysie, całokształt działalności C. L. C. w okresie 1925-1935 r., według następujących punktów: 1) dział analityczny, 2) kontrola fabrykacji, 3) prace technologiczne, 4) dział

*) Gaz. Cukr. **78** (1936) 185.

oczyszczania wód ściekowych, 5) prace w zakresie buraczarstwa, 6) prace ściślej naukowe, 7) działalność piśmiennicza, wydawnicza, odczytowa, pedagogiczna, propagandowa, 8) współpraca z innemi instytucjami, 9) stosunki z zagranicą i 10) Kuratorjum, lokal, personel i budżet.

I. Dział analityczny.

C. L. C. już od początku swego istnienia (1898 r.) stale wykonywało różnego rodzaju analizy na potrzeby cukrowni ewentualnie firm i osób postronnych. W ostatniem dziesięcioleciu praca w tym kierunku została znacznie wzmożona; cukrownie — we własnym dobrze zrozumianym interesie — w większym, niż dawniej, zakresie korzystają z usług działu analitycznego C. L. C. Dokładność i sumienność analiz, wykonywanych w C. L. C., znana jest i odpowiednio ceniona nietylko w świecie cukrowniczym, lecz niemniej w szerokich kołach przemysłowych i handlowych. W osobach, prowadzących ten dział pp. inż. J. Zaleskiego i W. Reichera polski przemysł cukrowniczy posiada dziś wysoko wykwalifikowanych specjalistów-analityków, którzy śmiało mogą się podejmować najtrudniejszych zadań analitycznych.

Poddział *analizy ogólnej* prowadzony był do 1930 r. przez p. inż. J. Zaleskiego, a od tego czasu do dziś dnia — przez p. inż. W. Reichera. W okresie 1925—1935 dział ten wykonał ogółem ok. 5 000 badań analitycznych, obejmujących, ok. 25 000 oznaczeń analitycznych. Do najczęściej wykonywanych analiz, oprócz produktów cukrowniczych, należą: węgle kamienne; nasiona buraczane; oleje smarne; wody; wapniaki, wapna i materjały ogniotrwałe; tkaniny i worki do cukru; różne osady, popioły i żuzle; nawozy sztuczne i t. d. Oddzielną grupę tworzyły wykonywane w latach 1927—1929 badania produktów spożywczych na zawartość *sacharyny;* wykryto wtedy w znacznej liczbie napojów (szczególniej w piwach słodkich) zafałszowanie sacharyną. Wobec tego, że analizy wykonywane w tym względzie przez C. L. C. nie mogły mieć wartości sądowej, dalsza walka z sacharyną przeniesiona została z inicjatywy prof. K. Smoleńskiego do Komisji Propagandy spożycia cukru, która w przeciągu szeregu lat osiągnęła w tym kierunku znaczne powodzenie.

Od 1933 r., z inicjatywy Banku Cukrownictwa, powstał w C. L. C. poddział *analizy cukrów surowych* na użytek polskich eksporterów tych cukrów. Analizy te wykonywa zastępca kierownika C. L. C. p. inż. J. Zaleski, który w 1933 r. uzyskał od Warszawskiej Izby Przemysłowo-Handlowej tytuł Zaprzysiężonego Rzeczoznawcy w dziedzinie analitycznego badania produktów cukrowniczych. Przeciętna liczba analiz wynosi ok. 1500 rocznie; każda analiza obejmuje oznaczenie: polaryzacji i popiołu, z których oblicza się Rendement, oraz wilgoci, cukru przemienionego i odczynu. W wielu poszczególnych przypadkach oznaczano prócz tego zdolność afinacyjną cukrów metodą Berlińskiego Instytutu.

Oprócz bieżących prac dział analityczny wykonał w okresie sprawozdawczym liczne *analizy, mające charakter badawczy.* Do najważniejszych z pomiędzy nich można zaliczyć: charakterystykę i ocenę polskich cukrów białych (zbadano ok. 150 próbek cukru), szczegółową analizę polskich melasów ze wszystkich cukrowni, analizę soków rzadkich ze wszystkich cukrowni (w czasie dwóch kampanij), analizy polskich błot defeko-saturacyjnych i wiele innych. Poza tem dział analityczny często służy pomocą swą przy wykonywaniu różnego rodzaju badań technologicznych.

Ważniejsze lub ciekawsze analizy ogłaszane są drukiem, bądź w postaci oddzielnych artykułów (np. prace p. t. „Ciekawy osad z turbokompresora gazu saturacyjnego", „Niezwykłe osady z wysączyn kotłów parowych" i wiele innych), bądź w postaci sprawozdań działu analitycznego (ogłaszanych w „Pracach C. L. C."). Ogłaszane drukiem zestawienia analiz węgli kamiennych, nasion buraczanych, cukrów surowych i t. p. dają bogaty materjał do charakterystyki tych surowców i produktów w Polsce.

II. Kontrola fabrykacji.

Znaczna część wysiłków C. L. C. poświęcona była, szczególniej w latach 1925—1930, sprawie podwyższenia poziomu kontroli fabrykacji cukru, zarówno doraźnej, kampanijnej, jako też specjalnej, przeprowadzanej w celu głębszego zbadania pracy tej czy innej stacji fabrycznej. W 1926 r. wydaliśmy drukiem *„Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach"*. To zwięźle a jasno napisane dziełko, przeznaczone głównie do użytku praktycznego w czasie kampanji, oddało — niewątpliwie — znaczne usługi polskiemu przemysłowi cukrowniczemu: ujednostajniło metody, stosowane w poszczególnych cukrowniach, wypleniło dużo błędnych sposobów analizy i oparło kontrolę na ściślej naukowo uzasadnionych podstawach; stało się też w ostatnich latach podręczną książką każdego chemika kampanijnego. Również pożyteczną w codziennej pracy książką są wydane w 1931 r. *„Tablice do oznaczania $^0/_0$ cukru i czystości soków cukrowniczych"*, opracowane przez inż. J. Zaleskiego.

Pierwsze dziesięć lat powojennych były okresem wejścia do przemysłu cukrowniczego wielu nowych metod analizy i badania, opartych przeważnie na podstawach fizyko-chemicznych. Te *„nowe prądy"* w chemji cukrowniczej były przedmiotem licznych studjów w C. L. C., w rezultacie których polskie cukrownictwo, narówni z krajami zachodnio-europejskiemi, otrzymało dokładne wskazówki, dotyczące wykonania i zastosowania tych nowych pożytecznych metod. Mamy tu na myśli, przedewszystkiem, metody *oznaczania pH,* które w wielu przypadkach skutecznie zastąpiło oznaczanie alkaliczności czy kwasowości; dalej, *oznaczanie popiołu* (soli) w produktach cukrowniczych *metodą konduktometryczną* (przewodnictwa elektrycznego), ostatnio opracowane przez nas dla cukrów białych i soków surowych. Przedmiotem specjalnych studjów było też oznaczanie *napięcia powierzchniowego,* które z korzyścią stosowane być może do kontroli w rafinerjach. Nie mniej uwagi poświęciliśmy oznaczaniu *zabarwienia*, które dzięki licznym pracom C. L. C. zostało spopularyzowane i weszło do stałej praktyki wielu cukrowni, znakomicie przyczyniając się do poprawienia jakości soków, cukrzyc i cukrów białych. W ściślejszych badaniach technologicznych stosujemy często spektrofotometrję i t. p.

W miarę posiadanych środków materjalnych C. L. C. stara się nabywać najnowsze *przyrządy i aparaty do kontroli*; dokładne zapoznanie się z temi przyrządami pozwala nam nietylko korzystać z nich we własnych badaniach technologicznych, ale udzielać trafnych porad cukrowniom, chroniąc je w ten sposób przed nabywaniem niepotrzebnych lub gorszych instrumentów. Posiadamy obecnie jeden z bogatszych w Polsce zbiór takich przyrządów, że wymienimy tu dla przykładu najważniejsze: precyzyjny polarymetr Frič'a, przyrządy do kolorymetrycznego i potencjometrycznego oznaczania *pH*; przyrządy do konduktometrycznego oznaczania popiołu: Tödt'a, Sandery, Leeds i Northrup'a; tensiometry du Noüy;

spektrofotometr według Fr. Hoffmann, kolorymetr Duboscq'a, diafanometr Königa, objektywny kolorymetr Lange'go (z fotokomórką); fabryczny refraktometr Zeiss'a do kontroli gotowania, do tegoż celu konduktometryczny samopiszący przyrząd f. Siemens i Halske; precyzyjne samopiszące termometry, mano- i vacuum-metry; nowe wiskozymetry Vogel-Ossaga i Höplera; pirometr optyczny „Pyro“, anemometr Cassel'a, psychrometr August'a, hygrometr Dufour'a, ciągomierze, sekundomierze; supercentrofugę Sharples'a, wirówkę „Ecco” i wiele innych.

Parokrotnie (ostatnio w 1933 roku) opracowaliśmy rozesłane do wszystkich cukrowni wzorce (typy) cukrów białych.

C. L. C. przyjmuje udział w *Międzynarodowych Zjazdach Analityki Cukrowniczej* (VIII Zjazd w 1932 r. w Amsterdamie; bieżący IX — w Londynie, latem 1936 r.), na których zapadają decyzje np. w sprawie metod analizy cukrów surowych i t. p.

III. Badania chemiczno-technologiczne.

Środek ciężkości prac badawczych, wykonywanych przez C. L. C., chcieliśmy i w dalszym ciągu chcemy widzieć w badaniach technologicznych, wykonywanych — w miarę możności — bezpośrednio na warsztacie fabrycznym.

Z biegiem lat wyrobił się pewien *schemat* w wykonywaniu tego rodzaju badań. Przystępując do studjowania sposobów roboty na pewnej stacji fabrycznej, zaczynamy zwykle od zebrania *ankiety*, która daje nam pojęcie o urządzeniach i sposobach, praktykowanych w cukrowniach polskich. Dane ankiety są często sprawdzane i uzupełniane przez wywiady na miejscu. W kilku *cukrowniach* przeprowadzamy w czasie kampanji odpowiednie *doświadczenia* lub *badania*. Wyniki tych doświadczeń uzupełniamy lub rozszerzamy przez doświadczenia, wykonywane w posiadanej przez Politechnikę małej *Cukrowni Doświadczalnej*. W cukrowni tej prowadzimy też niekiedy samodzielne doświadczenia, których, z tej czy innej racji, nie można wykonać w fabrykach. Pogłębienie danej kwestji technologicznej, wymaga prawie zawsze uzupełniających *studjów ściślej naukowych*, wykonywanych najczęściej w Zakładzie Technologji Węglowodanów na Politechnice. Należyte przestudjowanie tego czy innego zagadnienia technologicznego prowadzi nas do wniosków praktycznych, w tem stadjum pracy możemy już dość śmiało udzielać cukrowniom *porad*, podejmować się przeprowadzenia *ekspertyz*, *projektów* zamierzonych zmian i t. p.

Te ogólne myśli zilustrujemy na kilku przykładach wykonanych przez nas studjów technologicznych.

1) *Studja nad piecami wapiennemi.* W latach 1926—1930 r. włożyliśmy sporo pracy w badanie pieców wapiennych. Zebraliśmy ankietę, dotyczącą pieców i pomp gazowych; dane jej, uzupełnione własnem doświadczeniem, pozwoliły nam ustalić *„normy sprawności“* pieców wapiennych i pomp gazowych. W szeregu cukrowni, w przeciągu kilku kampanij, prowadziliśmy szczegółowe studja nad biegiem pieców wapiennych i jego zależnością od różnych czynników. W badaniach tych zwróciliśmy większą uwagę na piece z mechanicznem załadowaniem i wyładowaniem. Główne wyniki tych studjów ogłoszone były drukiem. W związku z pracą pieców wapiennych, wykonaliśmy liczne *analizy wapniaków*, używanych w polskich cukrowniach i wypalonych z nich *wapn* oraz *koksów*, opracowując do tego celu nowe oryginalne metody. Dla pogłębienia wiedzy o piecach przepro-

wadziliśmy na Politechnice obszerniejsze studja teoretyczne nad *szybkością wypalania* wapniaków, w zależności od gatunku wapniaka, temperatury, zawartości CO_2 w gazie i t. d. Zdobyte doświadczenie pozwoliło nam w wielu przypadkach udzielić cukrowniom porad w razie złego biegu pieca, podjąć się licznych ekspertyz lub kontroli biegu pieców, opracowania projektów przebudowy pieca i t. p.

2) *Studja nad oczyszczaniem soków.* Najwięcej czasu i pracy zajęły nam prowadzone od 1929 r. do dziś dnia obszerne studja nad oczyszczaniem soków. I w tej sprawie rozpoczęliśmy pracę od zebrania w 1929 r. szczegółowej ankiety o sposobach oczyszczania soków i posiadanych przez cukrownie urządzeniach. Następnie, dwukrotnie, w 1929/30 i 30/31 r., przeanalizowaliśmy próbki soków, nadesłane przez wszystkie cukrownie. Analizy te dały nam jasny obraz jakości soków i pozwoliły wyznaczyć, w pierwszem przybliżeniu, normy dla przeciętnie dobrych soków. W tym czasie zaczęły się ukazywać w prasie wzmianki o pewnych „nowych" sposobach oczyszczania soków, które miały, jakoby, spowodować „przewrót" w cukrownictwie. W związku z tem kierownik C. L. C. odbył kilka wycieczek zagranicę: w 1929/30 r. do Czechosłowacji, gdzie zapoznał się w paru małych cukrowniach ze sposobem Komersa i Cukera, a w 1930/31 r. do Belgji, gdzie szczegółowo studjował sposób Teatini'ego oraz do Rumunji (sposób Komersa i Cukera).

Sposób Komersa i Cukera okazał się, po bliższem zbadaniu, nieposiadającym wartości dla współczesnego cukrownictwa, natomiast sposób Teatini'ego, a właściwie stosowana w nim *„defekacja wstępna"* (znana w Polsce z metody Kowalskiego i Kozakowskiego) okazała się ideą, posiadającą praktyczne znaczenie. Przyszły wtedy obszerne, prowadzone w przeciągu kilku kampanij, w kilku cukrowniach, (głównie w Dobrzelinie i w Szamotułach) wyczerpujące studja nad „sposobem „Teatini'ego". Dalszy ciąg tych *studjów nad „różnemi sposobami wykonania defekacji"* przeniesiony został do cukrowni doświadczalnej na Politechnice, gdzie poświęcono im cztery kolejne „kampanje" (1932/33 do 35/36 r.). W studjach tych wypróbowano i oceniono rozmaite odmiany wykonania defekacji zarówno dawniejsze jak i t. zw. „nowe". Te wieloletnie studja pozwoliły udowodnić: dużą wartość t. zw. defekacji wstępnej, w różnych jej odmianach; korzystny wpływ większej ilości wapna; wyznaczyć dla cukrowni polskich, jako normalną dawkę wapna, ok. 1,5% na sok (ok. 1,8% na buraki) i t. d. Jako najprostszy sposób wykonania gorącej defekacji wstępnej uznano t. zw. *defekację „powolną"*: do defekatora nabiera się uprzednio (prawie) całą ilość soku i przy energicznem mieszaniu dodaje się powoli, w przeciągu 5 min. lub dłużej, całą porcję mleka wapiennego. Defekacja wstępna, lub powolna, prawidłowo wykonana, daje znaczne przyśpieszenie szybkości cedzenia i lepsze soki, pozwala używać mniej wapna. Sposób ten z korzyścią zaprowadzony został w wielu cukrowniach polskich. Z pracami nad oczyszczaniem soków wiążą się wykonane w C. L. C. analizy polskich melasów oraz pewne studja ściślej naukowe, np. nad szybkością saturacji, nad chemizmem defekacji i saturacji, nad rozpuszczalnością wapna w wodzie i roztworach sacharozy; ostatnio — analizy polskich błot defeko-saturacyjnych z kampanji 1935/36 roku i t. d.

3) *Cedzenie w błotniarkach.* Tematem, który ostatnio, od paru lat, znajduje się na warsztacie naszych technologicznych badań, prowadzonych bezposrednio w cukrowniach (wyniki nie były jeszcze podawane do wiadomości publicznej) jest sprawa, ściśle wiążąca się ze sposobami wykonania

defekacji i saturacji, sprawa szybkości cedzenia w błotniarkach, wysładzania błota i wogóle organizacji pracy na tej — zwykle zaniedbanej a przecież ważnej — stacji. Zebraliśmy ankietę, która dała nam dokładne pojęcie o wielkości powierzchni cedzącej na 1000 *q* przerobu, o typach błotniarek, wymiarach ram (grubość), sposobie wysładzania i t. d. W całym szeregu cukrowni wykonano ścisłe pomiary szybkości cedzenia w poszczególnych momentach pracy błotniarek w związku z ciśnieniem soku i t. p. Przeliczając znalezioną bezpośrednią szybkość cedzenia na 1 m^2 powierzchni cedzącej, na 1 minutę, na ciśnienie 1 atm. i na 1 *mm* grubości warstwy błota, — znajdujemy t. zw. *„spółczynnik szybkości cedzenia“*, który dopiero prawidłowo charakteryzuje zależność szybkości cedzenia od właściwości samego błota, a więc od sposobu wykonania oczyszczania soku i t. d.

Znaleźliśmy znaczne różnice dla wartości tego spółczynnika w poszczególnych cukrowniach; większą szybkość cedzenia osiągają cukrownie, stosujące defekację wstępną, również dobry, lub jeszcze lepszy skutek daje prawidłowo wykonana defekacja sucha i t. d. W naukowej pracowni na Politechnice prowadzone są ściślejsze studja nad wpływem warunków strącania węglanu wapnia na szybkość cedzenia.

4) *Oczyszczanie klarówek.* Oddawna zwróciło naszą uwagę, iż czynnikiem dużej wagi, wybitnie (a zwykle ujemnie) wpływającym na jakość cukrzyc i cukrów, są klarówki, powracane do fabrykacji. Przed kilku laty opracowaliśmy pewną prostą metodę oczyszczania klarówek, polegającą na traktowaniu większą ilością wapna (ok. 1,5$^0/_0$ CaO na sklarowaną mączkę), odsaturowaniu i odsiarkowaniu, wreszcie cedzeniu w błotniarkach i w cedzidłach mechanicznych. Sposób ten wypróbowany został z dobrym skutkiem w kilku cukrowniach, a następnie wprowadzony w licznych fabrykach polskich; wzbudził też zainteresowanie zagranicą.

5) *Węgle aktywowane* były od wielu lat przedmiotem naszego zainteresowania. I tu mieliśmy ankietę, obserwacje fabryczne i t. d. Poza tem prowadziliśmy prace laboratoryjne, których część („Ocena wartości węgli aktywowanych”) ogłoszona została drukiem, inne — dotyczące stosowania węgli — leżą w tece. Wykonano też prace (ogłoszone), w których porównano działanie węgli aktywowanych na klarówki z działaniem: „$CaO+CO_2$“ lub hydrosulfitów.

6) *Gotowanie cukrzyc.* Na warsztacie naszych badań technologicznych znajduje się obecnie kwestja gotowania cukrzyc; chodzi nam tu głównie o cukrzyce ostatnich rzutów, gdyż w tym punkcie widzimy słabe miejsce większości naszych cukrowni. Do tematu tego przygotowujemy się oddawna. Przed wielu laty przeprowadziliśmy studja porównawcze roboty produktowni w cukrowniach trzech typów: produkujących wyłącznie cukier biały, wyłącznie cukier surowy i jednocześnie cukier biały i surowy. Od kilku lat studjujemy w kilku cukrowniach gotowanie cukrzyc, opracowując metody badania; do pomocy w kontroli stosujemy refraktometr fabryczny Z e i s s'a oraz przyrząd konduktometryczny. Ten temat (gotowania cukrzyc) będzie, zapewne, głównym przedmiotem naszych badań technologicznych w kilku najbliższych latach. Dążyć będziemy do ujednostajnienia metod gotowania i przerobu cukrzyc (ostatniego rzutu).

W zakresie ściślej naukowych studjów w tej sprawie opracowaliśmy przed paru laty prostą metodę wyznaczania szybkości krystalizacji i t. p.

7) *Suszenie, chłodzenie i odsiewanie cukrów białych.* W 1927—29 roku prowadziliśmy w tej ważnej (szczególniej wtedy) sprawie dwuletnie studja w szeregu fabryk. Wyniki tych ciekawych studjów zakomunikowane

zostały technikom-cukrowniczym dwukrotnie (odczyty w Warszawie, w Poznaniu); drukiem ogłoszona została, niestety, tylko pierwsza część (o suszeniu i chłodzeniu wogóle; o przenośnikach Kreiss'a).

8) *Materjały pomocnicze.* Oprócz zwykłych analiz materjałów pomocniczych, takich jak węgle kamienne, smary, wapniaki i t. p., stale wykonywanych przez dział analityczny, C. L. C. wykonało w okresie sprawozdawczym obszerniejsze badania nad pewnemi materjałami pomocniczemi, badania o charakterze technologicznym. Tu zaliczyć wypada przedewszystkiem studja, wykonane przez p. inż. Br. Nowakowskiego nad *workami jutowemi* do pakowania cukru. Badania te pozwoliły wyznaczyć pewne *normy* wytrzymałości dla worków i przyczyniły się do poprawienia jakości worków i uregulowania tej sprawy. Podobna praca dokonana została w ostatnich paru latach względem *worków lnianych.* Z innych materjałów przedmiotem studjów były: *węgle aktywowane* (p. w.), pewne materjały filtracyjne (oczyszczone ziemie okrzemkowe = *celity*), *hydrosulfity* (praca p. inż. J. Zaleskiego), *ultramaryny*, *oleje turbinowe* (praca p. W. Reichera), pewne *środki dezynfekujące* (np. „Lystonol", zbadany przez p. J. Zaleskiego i W. Jurewicza) i t. d. Zamierzone są badania nad materjałami uszczelniającemi i gumowemi artykułami technicznemi.

9) *Cukry białe.* W 1928—29 r. szczegółowo zbadane zostały próbki cukrów białych, pochodzących z kilkudziesięciu cukrowni polskich; pozwoliło to dać charakterystykę i ocenę tych cukrów oraz opracować pewne nowe metody analizy cukrów białych, np. konduktometrycznego oznaczania popiołu, spektrofotometrycznego oznaczania zabarwienia i „mętności" i t. d. Wyniki tych badań ogłoszone były drukiem.

C. L. C. parokrotnie, w porozumieniu z Bankiem Cukrownictwa, opracowało i przygotowało do użytku cukrowni *wzorce* (typy) *polskich cukrów białych.* C. L. C. prowadziło badania i służyło poradami w sprawie *skażania cukru białego*, zarówno przeznaczonego na paszę (dla koni), jak też na dokarmianie pszczół.

III-a. Cukrownia doświadczalna.

Cukrownia ta, o której parokrotnie już wspominaliśmy, zbudowana została przy Zakładzie Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. Ukończona w 1931/32 r., służy nam wiernie od 4 lat pomocą w prowadzonych przez nas badaniach technologicznych, głównie w sprawie różnych sposobów oczyszczania soków. Do tego samego celu służy nam też „mikro-stacja" oczyszczania soków (opisana przed niedawnym czasem w G. C.). Szczegółowy opis Cukrowni Doświadczalnej podany był w swoim czasie w Gazecie Cukrowniczej. Projekt tej fabryczki, zainicjowany przez nas przed dziesięciu zgórą laty, przyjęty został początkowo z dość sceptycznem usposobieniem ze strony części techników cukrowniczych i nieznacznej tylko doznał pomocy materjalnej ze strony Przemysłu Cukrowniczego. Dziś z większą niż przed laty pewnością, bo na zasadzie własnego doświadczenia, twierdzić możemy, że podobna Doświadczalnia jest niezbędną pomocą w studjach technologicznych, której zawdzięczamy np. prawidłowe ustalenie wartości różnych „nowych" sposobów wykonania defekacji. Prace te posunęły naprzód sprawę oczyszczania soków w cukrowniach polskich i uchroniły je od płacenia zbytecznego haraczu pewnym „wynalazcom" zagranicznym.

IV. Dział oczyszczania wód ściekowych.

Dział ten stworzony został, z inicjatywy p. prezesa L. Nowakowskiego, w 1929 r. i prowadzony był przy udziale, kolejno: pp. inż. F. Polaka, W. Jurewicza i (obecnie) A. Golańskiego. Dział ten szybko rozwinął ożywioną działalność i przyniósł cukrowniom polskim wybitną pomoc i korzyść. C. L. C. posiada w swojem archiwum zdobyte na drodze ankiety i ciągłych dalszych uzupełnień, dokładne dane o gospodarce wodami czystemi i brudnemi i urządzeniach do oczyszczania wód ściekowych wszystkich prawie cukrowni polskich. W przeciągu 6 kampanij, co roku oczyszczanie wód ściekowych pewnej liczby cukrowni (5—6 fabryk) poddane było dokładnej kontroli, z wykonaniem analiz tych wód: przed oczyszczeniem i w różnych stadjach oczyszczania i z wyjaśnieniem wpływu ich na ewentualne zanieczyszczenie rzeki. Badano w kilku cukrowniach pewne *„nowe" metody oczyszczania wód ściekowych*, np. sposób „podwójnej fermentacji" (kwasowej i gnilnej) wód dyfuzyjnych i prasowych. Studjowano i wprowadzono w pewnych cukrowniach *chlorowanie* pewnych kategoryj wód ściekowych, np. zawracanej wody spławiakowej. Studjowano pewien typ osadnika do wód spławiakowych (pomysłu inż. K. Dąbrowskiego); zbadano efekt działania łapaczy miazgi (syst. Babrowskiego) i t. p. Wreszcie, co najważniejsza, dokonano licznych ekspertyz i udzielono porad wielu cukrowniom, broniąc je w wielu przypadkach przed przesadnemi wymaganiami władz. Wykonano ok. 10 projektów całkowitej lub częściowej budowy urządzeń do oczyszczania wód ściekowych. Wygłoszono kilka odczytów i ogłoszono szereg artykułów, popularyzujących technikę oczyszczania wód ściekowych. Kierownik C. L. C., wspólnie z p. prezesem L. Nowakowskim, bierze od kilku lat udział w pracach „*Międzywojewódzkiego Komitetu Ochrony Rzek przed zanieczyszczeniem*". Ogółem biorąc, działalność działu oczyszczania wód ściekowych przyczyniła się wybitnie do uregulowania sprawy wód ściekowych w cukrowniach i doprowadziła w wielu przypadkach do znacznej poprawy istniejącego stanu rzeczy. Wiadomości o działalności Polskiego Instytutu Cukrowniczego w zakresie oczyszczania wód ściekowych przedyfundowały zagranicę (gdzie sprawa ta po wojnie stała w wielu krajach, doniedawna, na znacznie niższym poziomie), wywołały tam dość znaczne zainteresowanie i spowodowały w paru przypadkach zwrócenie się do nas po informacje.

V. Prace w zakresie buraczarstwa.

Udział, który kierownik C. L. C. bierze od wielu lat w pracach „*Delegacji Nasiennej*", spowodował bliższe zainteresowanie się C. L. C. sprawami buraczarstwa i pobudził do wykonania kilku prac badawczych w tej dziedzinie. W 1926—27 r. studjowano sprawę t. zw. „*drzewiastości*" *buraków*, znajdując miarę stopnia drzewiastości w zawartości celulozy. W latach 1931—1933 przeprowadzono obszerne trzyletnie studja nad wyjaśnieniem *składu chemicznego i wartości przerobowej buraków wysokocukrowych w porównaniu z wysokoplennemi*. Wyniki tej pracy dały jasną odpowiedź na postawione zapytanie i doczekały się uznania zarówno w Polsce jak i zagranicą. Ogłoszone drukiem w kilku językach wywołały na Zjazdach i w piśmiennictwie fachowem ożywioną wymianę zdań, w wyniku której w pewnych krajach, uprawiających dotychczas wyłącznie lub przeważnie odmiany wysokoplenne, opinja fachowa zaczyna się przechylać na stronę buraków wysokocukrowych. W 1933—34 r. C. L. C. opraco-

wało metodę *konduktometrycznego oznaczania popiołu w surowych sokach buraczanych* na użytek stacyj selekcyjnych. I ta praca, ogłoszona w językach obcych, wywołała duże zainteresowanie zagranicą i była bodźcem do wprowadzenia konduktometrji do stacyj selekcyjnych. W ostatnich paru latach C. L. C. wykonało badania nad kilku odmianami „*dzikich*" *buraków*.

W 1931 r. kierownik C. L. C. nawiązał łączność z powstającym „*Międzynarodowym Instytutem do badań nad burakiem cukrowym*" („I. I. R. B."). W dorocznych obradach tej Instytucji wielokrotnie przyjmował udział, w imieniu C. L. C. i Delegacji Nasiennej, p. Dr. E. Kostecki, a ostatnio także p. St. Rosnowski, kierownik działu Uprawy Buraka Cukrowego w Puławskim Instytucie Rolniczym. Kierownik C. L. C. przedstawił Międzynarodowemu Instytutowi kilka swych prac, dotyczących oceny wartości technicznej różnych odmian buraka i konduktometrycznego oznaczania popiołu w soku buraczanym. Kierownik C. L. C. jest od wielu lat w kontakcie z *Instytutem Rolniczym w Puławach* i z polskiemi *firmami hodowli nasion buraczanych.*

VI. Prace ściślej naukowe.

Jako profesor Politechniki Warszawskiej, kierownik C. L. C. prowadzi, od wielu lat, badania naukowe w dziedzinach bliskich cukrownictwu, wspólnie z asystentami swymi oraz przy udziale licznych dyplomantów i doktorantów. Pewne tematy tych badań, ściśle związane z prowadzonemi przez C. L. C. badaniami technologicznemi, wymienione były już wyżej, w rozdziale III; były to np. studja nad szybkością wypalania wapniaków, nad rozpuszczalnością wapna w roztworach sacharozy, nad szybkością saturacji, nad szybkością cedzenia w zależności od warunków strącenia $CaCO_3$, nad działaniem węgli aktywowanych, nad szybkością krystalizacji sacharozy i t. d. Z innych tematów bardziej teoretycznych, wymienimy: wieloletnie studja nad związkami pektynowemi, nad koloidami melasu, nad kwaśną saponiną buraczaną, nad *pH*, $[\alpha]_D$ i przewodnictwem alkalicznych roztworów sacharozy, i t. d.

Od kilku lat kierownik C. L. C., narówni z kierownikami innych działów I. P. C., jest członkiem *Komisji Stypendjum imienia J. Zaglenicznego.* Ze stypendjum tego korzystały następujące osoby, pracujące pod kierunkiem prof. K. Smoleńskiego: inż. T. Pietrzykowski, inż. T. Grzybowski, inż. R. Krzętowski, inż. A. Żelazny.

VII. Działalność piśmiennicza, wydawnicza, odczytowa, pedagogiczna i propagandowa.

1. Prace ogłoszone drukiem. Kierownik C. L. C. wraz ze swymi współpracownikami ogłosił w okresie 1925 — 1935 r. drukiem w Gazecie Cukrowniczej ogółem ok. 150 prac, dających ok. 1 800 stron druku. Prace te są w głównej części oryginalnemi przyczynkami naukowemi w zakresie chemji i technologji cukru buraczanego. Część tych prac ukazała się też w przekładzie w czasopismach zagranicznych (francuskich, belgijskich, czeskich). Poza tem pewna liczba prac, mających związek z cukrownictwem, drukowana była w „Rocznikach Chemji", w „Przemyśle Chemicznym" i w „Bulletins de l'Académie Polonaise" (w języku francuskim).

2. Sprawozdania z literatury obcej zapoczątkowane zostały w 1927 r. w Gazecie Cukrowniczej przez Kierownika C. L. C., a następnie stale, od

wielu lat prowadzone są przez docenta p. inż. A. Siwickiego, ostatnio w postaci oddzielnych, raz na rok wydawanych, zeszytów. Dzięki tym sprawozdaniom polscy technicy cukrownicy są stale, w sposób zwięzły i przejrzysty, informowani o postępach chemji i technologji cukru.

3. *Wydawnictwa.* Od 1925 r. poczynając stale, ostatnio w odstępach rocznych, wydawane są, rozpoczęte przed laty przez p. dyr. L. Nowakowskiego *„Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego“*, w postaci książek, stanowiących zbiór prac wykonanych przez C. L. C. Wszystkie artykuły w tych „Pracach“ zaopatrzone są w dość obszerne streszczenia w języku francuskim; dzięki tym streszczeniom prace C. L. C. referowane są w czasopismach zagranicznych. W 1927 r. wydane zostały drukiem, opracowane wspólnemi siłami polskich techników cukrowniczych *„Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach“*. Dzieło to stało się podręczną książką każdego chemika cukrowniczego; ujednostajniło ono metody analityczne, stosowane w fabrykach, i niewątpliwie wysoce przyczyniło się do wydźwignięcia kontroli w polskich cukrowniach na wyższy poziom, zgodny ze współczesnemi wymaganiami naukowemi. W 1931 r. wydane zostały opracowane przez p. inż. J. Zaleskiego *„Tablice do oznaczania $^0/_0$ cukru i czystości soków cukrowniczych“*; i ta książka stała się nieodzowną pomocą chemika kampanijnego.

Z inicjatywy Kuratorjum C. L. C. wydany został nakładem Koła Techników Cukrowników polski przekład książki I. A. Kucharenki p. t. *„Przewodnik gotowacza“*. Z inicjatywy kierownika C. L. C., a przy materjalnej pomocy Rady Naczelnej Przemysłu Cukrowniczego i Funduszu Kultury Narodowej, wyszła w 1932 r. napisana przez p. mag. W. Włostowską obszerna monografja p. t. *„Chemja Węglowodanów“*, dzieło wysokiej wartości naukowej.

4) *Odczyty.* Kierownik C. L. C. i jego współpracownicy przyjmują stale udział w posiedzeniach Związku Kierowników Cukrowni i w Zjazdach cukrowniczych i dość często wygłaszają na nich odczyty naukowe. Kierownik C. L. C. wygłaszał też odczyty i referaty na Międzynarodowych Zjazdach Cukrowniczych, na Polskich Zjazdach Naukowych (Chemików; Lekarzy i Przyrodników), na posiedzeniach polskiego Towarzystwa Chemicznego i t. p. W okresie 1925—1935 r. kierownik C. L. C. i jego współpracownicy wygłosili ogółem ok. 65 odczytów, dotyczących chemji i technologji cukrowniczej.

5) *Kursy dla chemików kampanijnych* urządzane są coroku we wrześniu; słuchaczami są przeważnie studenci Politechniki i Uniwersytetów. W „pomyślnych“ latach liczba aspirantów dochodziła do 35—40, ostatnio — znacznie spadła.

6) *Kursy dla techników cukrowniczych.* Kierownik C. L. C. i jego współpracownicy przyjmowali czynny udział w Kursach Cukrowniczych, organizowanych przez I. P. C. w 1927 i 1930 r., wygłaszając na nich szereg odczytów z chemji i technologji cukrowniczej.

7) Staraniem pracowników C. L. C. przygotowane były liczne okazy, kolekcje i rysunki, ilustrujące chemję i technologję cukru na *Powszechną Wystawę Krajową* w Poznaniu w 1929 r.; główne z tych okazów znajdują się obecnie w dziale Cukrowniczym Muzeum Przemysłu i Techniki. Przygotowane też były dwukrotnie *kolekcje*, ilustrujące Przemysł Cukrowniczy, dla szkół.

Kierownik C. L. C. przyjmował udział w pracach *Komisji Propagandy Cukru,* głównie w sprawach, dotyczących walki z sacharyną.

VIII. Współpraca z innemi Instytucjami.

Oprócz stałego bezpośredniego kontaktu i współpracy z poszczególnemi cukrowniami, z ich kierownikami i personelem technicznym, — kontaktu, o którego rodzaju i charakterze staraliśmy się dać pojęcie w poprzednich rozdziałach, — C. L. C. i jego kierownik służą polskiemu Przemysłowi Cukrowniczemu pośrednio, współpracując z różnemi Instytucjami zarówno cukrowniczemi jako też państwowemi lub prywatnemi.

Wśród Instytucyj cukrowniczych dotyczy to przedewszystkiem obydwu *Związków Przemysłu Cukrowniczego* i ich *Rady Naczelnej*. Współpraca ze Związkami jest wielostronna i bardzo różnorodna, dotyczy zarówno drobnych codziennych spraw jako też pewnych kwestyj ogólnego, poważniejszego znaczenia; w jednych i w drugich — C. L. C. jest źródłem informacyj chemiczno-technologicznych lub miejscem wykonania potrzebnych ekspertyz. Wymienimy tu dla przykładu kilka ważniejszych zagadnień, w których C. L. C. współpracowało ze Związkami w ostatnich latach. W latach 1933—1935. C. L. C., wspólnie ze Związkiem, zajmowało się badaniem nowowprowadzonych w Polskim Przemyśle Cukrowniczym *lnianych worków* do pakowania cukru. Wykonano kilkadziesiąt ekspertyz worków, dostarczonych przez różne firmy, udzielając porad i wskazówek; w wyniku tej akcji Przemysł Cukrowniczy otrzymuje obecnie „znormalizowane“ worki lniane, które czynią zadość jego potrzebom. W 1935 r. przeprowadzono obszerne studja nad sprawą przechowania cukru w workach lnianych w porównaniu z jutowemi.

W 1931 — 1933 r. zajmowaliśmy się w C. L. C. sprawą *skażania cukru białego*, przeznaczonego na paszę (głównie dla koni); liczne wykonane wtedy doświadczenia doprowadziły do pewnych praktycznych rozwiązań, które zaczynają wchodzić w życie. Zajmowano się również kwestją skażania cukru dla podkarmiania pszczół; wykonano liczne ekspertyzy, opracowano metodę i aparat do farbowania cukru i t. d.

W 1928 — 29 r. zajmowano się *wykrywaniem zafałszowania sacharyną* produktów spożywczych, szczególniej napojów orzeźwiających. Wspólnie ze Związkami i z Komisją Propagandy spożycia cukru badano w różnych kierunkach możliwości *zastosowania cukru* i *melasu* do *celów technicznych*; ostatnio współpracował z nami w tej kwestji p. inż. T. Grzybowski, który pozostawił obszerny memorjał, rozpatrujący wszelkie sposoby technicznego zastosowania cukru.

Współpraca z *Bankiem Cukrownictwa i ze Spółką Handlową Cukrowni* wyraziła się w ostatnich latach, między innemi, w następujących sprawach: 1) C. L. C. opracowało, przygotowało i rozesłało wszystkim cukrowniom *nowe wzorce polskich cukrów białych*, oraz dostarczyło cukrowniom znormalizowane komplety sit i przyrządów (pryzmatów) do oznaczania jakości cukru białego; 2) C. L. C. służyło informacjami przy urządzaniu w Gdyni *laboratorjum do analizy melasów* eksportowanych zagranicę; 3) C. L. C. opracowało *metody analizy sacharyny* i dopomogło w organizacji laboratorjum fabryczki, przerabiającej skonfiskowaną sacharynę na pastylki do celów leczniczych; 4) C. L. C. współpracowało z Zachodnim Związkiem Cukrowniczym w sprawie oceny *wartości afinacyjnej polskich cukrów surowych*.

Kierownik C. L. C. stale współpracuje z *Delegacją Nasienną*, której jest członkiem; przyjmuje udział w pracach *Zarządu fundacji imienia ś. p. J. Zaglenicznego* i t. d.

Z Instytucyj Państwowych C. L. C. najwięcej współpracuje z *Ministerstwem Skarbu*. Opracowaliśmy np. na użytek akcyzy przepisy do analizy melasu i następnie — metody do oznaczania cukru w przetworach cukrowych, eksportowanych zagranicę (zwrot akcyzy od cukru). Ostatnio kierownik C. L. C. przyjmował udział w opracowaniu prawa o pobieraniu akcyzy od syropu ziemniaczanego. C. L. C. opracowało szczegółowo metody analityczne do oznaczania sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego w przetworach cukrowych, eksportowanych zagranicę. Poza tem C. L. C. służyło Ministerstwu informacjami w sprawie skażania cukru i t. p.

Kierownik C. L. C. przyjmuje udział w pracach *Międzywojewódzkiego Komitetu ochrony rzek przed zanieczyszczeniem*; opracował dla *Ministerstwa Spraw Wewnętrznych* memorjał w sprawie oczyszczania ścieków w cukrowniach.

Współpraca z *Ministerstwem Rolnictwa* wyraziła się w udziale kierownika C. L. C. w naradach nad uprawą buraków (odmiany nasion), w stałym od wielu lat kontakcie z Instytutem Rolniczym w Puławach, ze Stacjami Doświadczalnemi i t. d.

Kierownik C. L. C., który już od 1923 r. był członkiem czynnym Polskiej Akademji Nauk Technicznych, został w 1931 r. członkiem-korespondentem Polskiej Akademji Umiejętności, a w 1933 r. — członkiem zagranicznym Czeskiej Akademji Pracy imienia Masaryka.

IX. Kontakt z Zagranicą.

Bliższy kontakt z zagranicą C. L. C. i jego kierownika wypłynął z dwóch źródeł: 1) ogłaszane drukiem „*Prace C. L. C.*", zaopatrzone w streszczenia francuskie, dotarły do Instytucyj Cukrowniczych w różnych krajach i zwróciły uwagę zainteresowanych sfer na wyniki badań, wykonanych w C. L. C.; 2) częste *wyjazdy* kierownika C. L. C. i jego współpracowników zagranicę w sprawach, związanych z techniką cukrowniczą, doprowadziły do osobistej znajomości i współpracy z wybitniejszymi technikami cukrowniczymi wszystkich prawie krajów.

W 1927 r. kierownik C. L. C. reprezentował polski przemysł cukrowniczy na Zjeździe czeskich cukrowników w Bratysławie; dało mu to sposobność do zadzierzgnięcia węzłów bliższej znajomości z przedstawicielami czeskiego cukrownictwa, zwiedzenia kilku cukrowni i Instytutu Cukrowniczego w Pradze, z którego kierownikiem i współpracownikami C. L. C. od tego czasu znajduje się w jak najbliższych stosunkach. W 1929 r. kierownik C. L. C. odwiedza powtórnie Czechosłowację w czasie kampanji i studjuje tam sposób Komersa i Cukera. W 1930 r. zwiedza w czasie kampanji, wspólnie z p. inż. M. Werkenthin, kilka cukrowni Belgijskich, pracujących według sposobu D. Teatini'ego. W tymże roku, wspólnie z p. inż. J. Zaleskim, odbywa podróż po Rumunji, odwiedza w czasie kampanji liczne cukrownie i studjuje sposób Komersa i Cukera. W 1932 r. wspólnie z p. M. Werkenthin, przyjmuje udział w pierwszym po wojnie, a VIII zkolei, *Zjeździe Międzynarodowej Komisji Analityki Cukrowniczej*, na którym zapadły, między innemi, uchwały w sprawie nowej skali polarymetrycznej; na Zjeździe tym nawiązany został bliższy kontakt z przedstawicielami świata cukrowniczego: Holandji, Belgji, Francji, Niemiec, Czechosłowacji, Anglji i inn. krajów. W 1934 r. kierownik C. L. C. wspólnie z p. dyr. St. Sliwińskim i z p. M. Werkenthin przyjmuje czyn-

ny udział w pracach *III Międzynarodowego Zjazdu Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych w Paryżu*; wygłasza na posiedzeniach Sekcyjnych kilka odczytów, z których odczyt „O składzie chemicznym i wartości przerobowej buraków wysokocukrowych i wysokoplennych“ wzbudza większe zainteresowanie. Udział w zwiedzaniu fabryk i w dłuższej wycieczce po Francji daje możność zadzierzgnięcia bliższych stosunków z przedstawicielami nauki i przemysłu różnych krajów. W 1935 r. przyjmuje wspólnie z inż. T. Pietrzykowskim udział w IV Międzynarodowym Zjeździe Przemysłów Rolnych w Brukseli. Prof. K. Smoleński jest na ten raz oficjalnym delegatem Rządu Polskiego i wiceprezesem Zjazdu. W Sekcji cukrowniczej prof. K. Smoleński był generalnym referentem Podkomisji oczyszczania soków i w tym charakterze wygłosił sprawozdanie p. t. „Dzisiejszy stan kwestji oczyszczania soków cukrowniczych“, w którem zsumował wyniki badań, wykonanych (między innemi przez polskie C. L. C.) w latach powojennych.

Poza tem, prof. K. Smoleński, w imieniu swojem i współpracowników, wygłosił kilka odczytów na aktualne tematy, związane z oczyszczaniem soków, przedstawiając wyniki prac C. L. C.

Najbliższe Zjazdy cukrownicze mają się odbyć: 1) w 1936 r. w sierpniu—IX Zjazd Międzynarodowej Komisji Analityki Cukrowniczej w Londynie; na Zjeździe tym prof. K. Smoleński będzie reprezentował, zawiązany w międzyczasie, *Polski Komitet Analityki Cukrowniczej* i wspólnie z p. M. Werkenthin będzie referentem w kilku sekcjach; 2) w 1937 — V Zjazd Przemysłów Rolnych w Hadze w Holandji.

W ostatnich latach pięciu prace C. L. C. są chętnie referowane w czasopismach cukrowniczych, a ważniejsze z pomiędzy nich drukowane są *in extenso* w czasopismach francuskich, belgijskich, czeskich i t. d.

C. L. C. znajduje się też w bliskich stosunkach z *Międzynarodowym Instytutem do badań nad burakiem cukrowym* (I. I. R. B. — z siedzibą w Brukseli), na którego Zjazdy przedstawiło kilka referatów.

Sumując, można powiedzieć, że C. L. C., a także cały Instytut Cukrowniczy, zdobyły sobie w ostatnich latach dobrą opinję w Międzynarodowym Świecie Cukrowniczym, naukowym i technicznym.

X. Kuratorjum Instytutu. Personel. Współpracownicy. Lokal. Budżet.

Na zakończenie tego sprawozdania—kilka słów o wewnętrznych sprawach C. L. C. W 1927/28 r. powstał **„Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce“**, w którego skład weszło C. L. C., jako *wydział chemiczno-technologiczny*. Instytut posiada, oprócz C. L. C., wydziały: 1) *mechaniczno-cieplny*, kierownik inż I. Dąbrowski, 2) *elektryczny*, kierownik a zarazem dyrektor administracyjny Instytutu, inż. St. Śliwiński; 3) *wydawniczy*, kierownik i redaktor „Gazety Cukrowniczej“ dr. inż. Z. Przyrembel. Prócz tego przy Instytucie grupują się: *Delegacja Nasienna*, kierownik dr. inż. Z. Przyrembel *i Stacja Ochrony Buraka*, kierownik A. Chrzanowski.

Na czele Instytutu stoi „*Kuratorjum*“, w którego skład w danym czasie wchodzą: jako prezes — doktór nauk technicznych adm. St. Grzybowski, i jako członkowie: prez. dr. G. Birstein, prez. M. Broniewski, dyr. J. Dębicki, dyr. Z. Kittel, prez. dr. L. Nowakowski, dyr. E. Olex, prez. L. Pannenko, adm. A. Piotrowski i dyr. T. Śliwiński.

Personel C. L. C., oprócz kierownika prof. K. Smoleńskiego, stanowią obecnie: zastępca kierownika — inż. J. Zaleski i asystenci: inż. M. Werkenthin, inż. W. Reicher, inż. T. Pietrzykowski, inż. Wł. Żero i inż. A. Golański. Poza tem pracowały w C. L. C., jako stali pracownicy, w okresie 1925–1935 r. następujące osoby, które w międzyczasie opuściły swoje stanowiska, przechodząc do przemysłu: inż. Br. Nowakowski, inż. F. Polak, inż. W. Jurewicz, inż. H. Teraszkiewiczówna, inż. A. Młynarski.

Prócz tego znaczna liczba osób przyjmowała udział w pracach C.L.C. w charakterze pracowników czasowych lub praktykantów. Byli to: pp. St. Ziemiński, St. Moliński, M. Molicki, R. Krzętowski, Wł. Kozłowski, M. Głowacki, K. Berger, M. Hiszpański, J. Wołek, A. Żelazny, J. Jarkowska, A. Spotowska, J. Rudowska, J. Dobek, St. Markiewicz, K. Lubiński, A. Złotnik, W. Tomczyński, S. Otowski, Kąkolewski, Grabski, Lasocki, V. Gardelli (z Włoch).

Należy tu też wymienić licznych współpracowników, którzy przyjmowali udział w badaniach, prowadzonych przez prof. K. Smoleńskiego w Zakładzie Technologji Węglowodanów na tematy, związane z cukrownictwem. Na czele ich postawić trzeba wieloletniego najbliższego mego współtowarzysza we wszystkich pracach, związanych z cukrownictwem, docenta „Technologji Węglowodanów", adjunkta Zakładu inż. A. Siwickiego. On to wprowadza w czyn budowę Doświadczalnej Cukrowni, wkładając w tę pracę, w przeciągu wielu lat, olbrzymi wprost nakład trudu i wysiłku twórczego; on od wielu lat, z mrówczą pracowitością i sumiennością, dostarcza polskim technikom-cukrownikom sprawozdań z literatury obcej; on jest faktycznym redaktorem „Przepisów do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach"; on prowadzi ze studentami bezpośrednio ćwiczenia z technologji cukrowniczej, on w przeciągu wielu lat prowadził — wspólnie z inż. J. Zaleskim — kursy dla chemików kampanijnych i t. d.

On wreszcie, o co mi w danej chwili najbardziej chodzi, brał bezpośredni udział w wielu badaniach naukowych, wykonywanych przez studentów, jako prace dyplomowe, tak iż — gdyby nie jego niezwykła skromność — mógłby rościć słuszne pretensje, iż jest *współautorem* wielu prac, w tytule których nazwisko jego nie zostało ujawnione. Niech choć w tem sprawozdaniu dla przyszłego historyka cukrownictwa polskiego będzie zaznaczone, iż współautorem wielu prac badawczych, jako autor których figuruje prof. K. Smoleński, był inż. A. Siwicki.

Z pomiędzy innych asystentów Zakładu Technologji Węglowodanów współpracowali w tym okresie z prof. K. Smoleńskim: mag. W. Włostowska, współautorka badań nad związkami pektynowemi, autorka znakomitej monografji p. t. „Chemja Węglowodanów", inż. Wł. Kozłowski (autor prac nad napięciem powierzchniowem sacharozy, *pH* alkalicznych roztworów sacharozy), inż. R. Krzętowski, (szybkość cedzenia), inż. H. Iwanik (studja nad szybkością wypalania wapniaków), G. Openheim.

Prace doktorskie lub magisterskie na tematy cukrownicze prowadzili lub prowadzą: A. Brodowski, T. Dangielewiczówna, M. Cichocki, W. Pardo, Wł. Kozłowski, R. Krzętowski, A. Żelazny, A. Złotnik, T. Pietrzykowski, dr. inż. F. Polak (praca habilitacyjna), W. Włostowska.

Wreszcie współpracowały z prof. K. Smoleńskim, wykonywując studenckie prace dyplomowe na tematy związane z cukrownictwem, w okre-

sie 1925 — 1935 r. następujące osoby (w porządku alfabetycznym): Barciński K., Bartoszewiczówna E., Behnke R., Birenbaum S., Bohdanowiczówna M., Berger K., Choder D., Chojnacki A., Draminski St., Filipkowski St., Frydman N., Fuks I., Gdański J., Hiszpański M., Iwanik H., Jankowski T., Jurewicz W., Kiok St., Kwiatkowski B., Kozłowski Wł., Krzętowski R., Lewinson J., Liro N., Młynarski A., Newe A., Otowski St., Koziełł-Poklewski W., Porejko St., Pawłowski J., Pogorzelski F., Pietrzykowski T., Rytlówna J., Różański Zb., Spotowska A., Taraszkiewiczówna H., Tomczyński W., Wołek J., Wajsówna I., Willówna J., Złotnik A. Żero Wł., Żelazny A.

Lokal, zajmowany przez C. L. C., jest zupełnie ciasny i nie nadaje się do prac o charakterze technologicznym; większe prace wykonywane są zwykle w pomieszczeniach Zakładu Technologji Węglowodanów na Politechnice.

Budżet C. L. C., stopniowo obcinany, wynosił w paru ostatnich latach ok. 96 000 zł. rocznie; wpływy w tymże okresie ok. 28 000 zł. rocznie; dotacja ze strony Rady Naczelnej i Banku Cukrownictwa ok. 68 000 zł. (ok. 70°/₀ sumy budżetowej).

Autor sprawozdania składa w imieniu polskiej Nauki i Techniki serdeczne podziękowanie: Radzie Naczelnej i obu Związkom Cukrowniczym, Kuratorjum Instytutu Przemysłu Cukrowniczego z p. Prezesem St. Grzybowskim na czele, oraz dyrektorom i personelowi technicznemu wszystkich cukrowni — za ich zawsze życzliwy i opiekuńczy stosunek do C. L. C. i całego Instytutu Przemysłu Cukrowniczego.

Le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise pendant les dix années 1925 – 1935

par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

Le Professeur K. Smoleński, Directeur du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise depuis l'année 1925, présente un compte rendu des travaux du Laboratoire exécutés pendant la dernière dizaine d'années. Le compte rendu comprend les points suivants: 1. la section analytique du Laboratoire, 2. contrôle de la fabrication, 3. travaux technologiques, 4. la section de l'épuration des eaux résiduaires, 5. travaux concernant la culture de la betterave, 6. travaux purement scientifiques, 7. travaux écrits éditions, communications, activité pédagogique propagande, 8. collaboration avec d'autres instituts, 9. relations avec l'étranger, 10. local, personnel et budget du Laboratoire.

Warszawa, Marzec 1936.

I.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O materjale buraczanym, przerabianym przez cukrownie polskie, słów kilka.*)

W pracy naszej p. t. „Oczyszczanie soków w cukrowniach polskich"[1]) zwracaliśmy już uwagę czytelników na znaczne różnice, jakie występują w cukrowości buraka w poszczególnych cukrowniach. Podaliśmy dane (obejmujące ok. 50 cukrowni) dotyczące dwóch kampanij: 1929/30 i 30/31 r. W tablicy I mamy zestawienie maximum i minimum cukrowości oraz cukrowość przeciętną. Różnica między poszczególnemi cukrowniami wynosi do 3,3 — 3,4% cukru w buraku.

Jak wiadomo, między cukrowością buraka, a spółczynnikiem czystości soku buraczanego i dyfuzyjnego, istnieje korelacja dodatnia: wyższej cukrowości odpowiada wyższa czystość[2]). Nic więc dziwnego, że znajdujemy również znaczną rozpiętość dla spółczynników czystości soków dyfuzyjnych w poszczególnych cukrowniach: waha się on od 86,5 do 92,5 co odpowiada spółczynnikom nieczystości od 13,5 do 7,5, czyli że zawartość niecukrów w suchej substancji, w skrajnych przypadkach, ma się jak ok. 2 : 1.

Soki dyfuzyjne o niższym spółczynniku czystości dają soki I saturacji i gotowe soki rzadkie również o niższym spółczynniku. Spółczynniki te wahają się dla poszczególnych cukrowni od ok. 90 do 96, co odpowiada spółczynnikom nieczystości od 10 do 4.

Już w wyżej cytowanej pracy, zwracając uwagę cukrowników na wielką rozpiętość w cukrowości buraka i czystości soków, zauważyliśmy, że: „w wielu cukrowniach dużo można zrobić w kierunku poprawy jakości buraka".

Ze względu na wielką, zdaniem naszem, wagę poruszonej przez nas sprawy, przytaczamy tu raz jeszcze obrachunek *wydajności cukru* dla cukrowni, przerabiających lepsze (I) i gorsze (II) buraki.

*) Gaz. Cukr., **76** (1935), 141.

[1]) Gaz. Cukr., **68** (1931), 271; „Prace C. L. C. w 1928—1931 r.", 6.

[2]) Porównaj: K. Smoleński: „Skład chemiczny dzikiego buraka". Gaz. Cukr., **76** (1935), 69.

TABLICA 1.

Cukrowość buraków i czystość soków w cukrowniach polskich.

Okres	Kampanja 1929/30 r.						Kampanja 1930/31 r.		
	Pierwsza połowa kampanji			Koniec kampanji			Pierwsza połowa kampanji		
Rodzaj oznaczenia	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Cukru w krajance	19,14	20,70	17,45	18,34	19,95	17,16	17,91	19,67	16,22
Sok dyfuzyjny: Brix	18,10	20,80	14,30	17,20	19,20	14,70	17,07	19,50	12,70
Spółczynnik czystości	90,38	92,70	86,90	89,53	92,1	86,6	90,33	92,70	87,57
Sok I saturacji, Spółczynnik czystości	93,62	95,30	91,0	93,98	95,50	91,0	94,02	96,0	91,4
Sok rzadki, Spółczynnik czystości	94,03	96,2	90,1	94,30	96,4	91,50	94,20	96,9	89,2

Obliczenie wykonano według podanego przez nas przed laty wzoru[3]):

$$W_b = (C - S_1)\ (1 - \alpha\ K)$$

Przyjmujemy:

		I	II
Cukru w buraku, C	=	19,5	16,5
Straty do cukrzycy, (S_1)	=	0,80	0,80
Spółczynnik czystości soku oczyszczonego, q_1	=	95,0	91,0
$\alpha = \dfrac{100 - q_1}{q_1}$	=	0,053	0,099
Spółczynnik melasotwórczy, K	=	1,63	1,63
Wydajność cukru, W_b	=	**17,1%**	**13,2%**

Wydajność w przypadku gorszych buraków (II) jest ok. 25 % niższa, aniżeli w przypadku buraków wysokiej jakości (I).

[3]) Gaz. Cukr., **62,** (1928), 61, „Prace C. L. C. w latach 1928 — 27", 340, oraz Gaz. Cukr., **73,** 324 i 352 i „Prace C. L. C. w 1932-33 r.", 96.

Na wyprodukowanie worka (100 *kg*) cukru z buraków I trzeba przerobić 5,85 *q* buraków, z buraków zaś II — 7,57 *q*. Jeżeli obydwa gatunki buraków płaconeby były po tej samej cenie i koszty techniczne na 1 *q* buraków pozostałyby takie same, to koszty przerobowe wyprodukowania worka cukru w przypadku II byłyby o 30 % wyższe, niż w przypadku I, a faktycznie—z powodu użycia większej ilości wapna, paliwa, straty cukru przez przedłużenie kampanji etc. — o ok. 35 % wyższe.

Gdyby więc np. koszty przerobowe (koszt buraka i koszty techniczne) w cukrowni I wyniosły 35 zł., to w cukrowni II—doszłyby do 47 zł. Przy jednakowych kosztach stałych oznaczałoby to dla cukrowni II o 12 zł. mniejszy zysk na worku cukru!

Ten prosty rachunek wyraźnie wskazuje, o jak ważną chodzi tu sprawę. Każda cukrownia w dążności do taniej produkcji cukru, winna przedewszystkiem zwrócić jaknajbaczniejszą uwagę na cukrowość przerabianych buraków, stale—w czasie każdej kampanji—porównywać cukrowość swoich buraków z cukrowością w innych cukrowniach, a w razie wykrycia zbyt niskiej cukrowości starannie szukać przyczyny tego zjawiska i starać się ją usunąć.

W celu ułatwienia cukrowniom tej pracy mamy zamiar zebrać w drodze ankiety dane o cukrowości buraków w poszczególnych cukrowniach w okresie 1924—1934 r.

W ostatnich latach sprawa cukrowości buraków, zapewne, się poprawiła i znaczna większość cukrowni posiada materjał buraczany dobry, zbliżony do przeciętnej dla danego roku.

TABLICA II.

Analizy buraków z różnych cukrowni.

CUKROWNIA	Cukru w buraku	Brix soku wyciśniętego	Sok dygestyjny		Uwaga
			Spółcz. czyst.	Popiołu na 100 Bx	
1. Cukrownia I	19,20	22,9	91,8	1,49	—
2. Cukrownia II	17,4	21,2	89,6	1,57	Buraki drzewiaste
3. Cukrownia III	17,2	21,3	88,5	2,05	—
4. Cukrownia IV	16,8	20,8	87,2	2,15	—
5. Cukrownia V	14,4	17,8	86,9	2,56	Buraki drobne, prawdopodobnie uszkodzone przez Cercosporę

Jednakże, objeżdżając w ostatnich latach znaczną liczbę cukrowni, mogłem się przekonać, że i dziś jeszcze występują znaczne różnice między poszczególnemi cukrowniami. Znana mi jest pewna liczba cukrowni (np. na Kujawach i na Mazowszu), które posiadają zawsze cukrowość wyższą od przeciętnej dla wszystkich cukrowni (np. 19,5 % zamiast 18,5 %), i przerabiają przez całą kampanję materjał równy o niewielkich wahaniach cukrowości; czystość soków dyfuzyjnych i oczyszczonych jest w tych

cukrowniach wysoka, np. dyfuzyjnego 91 — 92, rzadkiego — 95,0 — 95,5. Z drugiej zaś strony znane mi są pewne cukrownie (np. w Lubelszczyźnie, w Wielkopolsce), które mają cukrowość niższą od przeciętnej (np. 17,5% zam. 18,5%) i przerabiają materjał nierówny, którego cukrowość waha się w poszczególnych dniach i tygodniach o kilka procentów; cukrownie te mają zwykle niższą czystość soku dyfuzyjnego, np. 88 — 90 i soku oczyszczonego, np. 91 — 92.

W związku z badaniami naszemi nad różnemi sposobami wykonania defekacji sprowadziliśmy w ostatnim roku dla naszej cukrowni doświadczalnej na Politechnice buraki z 5 cukrowni, prosząc w poszczególnych przypadkach, celowo, o nadesłanie gorszych, mniej cukrowych, buraków. Buraki te zostały poddane ścisłej analizie, według tych samych metod, przez pp. inż. T. Pietrzykowskiego, Wł. Żerę i R. Krzętowskiego. Wyniki podaje Tablica II.

Tablica ta jest bardzo dobrą ilustracją wypowiedzianych tu uwag i nie wymaga komentarzy.

TABLICA III.

Przerób buraków I i IV w doświadczalnej cukrowni.

Styczeń 1935 r.

Rodzaj buraków	Cukru w buraku	Sok dyfuzyjny		Sok gęsty	
		Q	Przewodnictwo X	Q	Popiół
Z cukrowni I	18,4	90,9	465	95,5	1,41
Z cukrowni IV	16,4	88,0	682	93,4	2,31

Buraki cukrowni I i IV były przez nas wypróbowane w cukrowni doświadczalnej. W tablicy III podajemy przeciętne wyniki, osiągnięte przy zastosowaniu tych samych metod oczyszczania. I ta tablica, po tem wszystkiem, co tu już było powiedziane, nie wymaga dalszych komentarzy.

Jakie mogą być główne przyczyny zbyt niskiej cukrowości buraków?

1) *Rodzaj nasion.* Wszystkie cukrownie b. Kongresówki i znaczna część pozostałych cukrowni stosuje wyłącznie nasiona buraków wysokocukrowych. Różnice między nasionami poszczególnych firm są w ostatnich latach względnie nieznaczne. Cukrownie Wielkopolskie stosują częściowo nasiona buraków wysokoplennych. Buraki te, jak wiadomo, dają cukrowość o ok. 2% niższą, i w tym fakcie może częściowo znaleźć wytłumaczenie niższa cukrowość pewnych cukrowni Wielkopolskich. Co dotyczy cukrowni b. Kongresówki to w poszczególnych przypadkach może powstać podejrzenie, że pojedyńczy plantatorzy zamieniają otrzymane od cukrowni nasiona buraków wysokocukrowych na nasiona buraków wysokoplennych. W przypadkach takich byłoby dobrze zaostrzyć kontrolę.

2) *Warunki klimatyczne.* Aczkolwiek klimat Polski, w poszczególnych dzielnicach, naogół biorąc, jest dość zbliżony, jednakże istnieje pewna różnica,—np. co dotyczy ilości opadów, początku wiosny, przeciętnej temperatury okresu wegetacyjnego i t. d. — między wschodem i zachodem, północą i południem. Np. według zebranych przez nas w swoim czasie danych[4]) okręgi buraczane: pomorski, poznański i kutnowski należą do najbardziej suchych (500 — 530 mm opadów), wschodnio-małopolski i cieszyński — do najbardziej wilgotnych (640 — 780 mm.) W poszczególnych latach różnice klimatyczne mogą wystąpić w spotęgowanej formie. Nie są nam znane poważniejsze prace, dotyczące wpływu warunków klimatycznych w Polsce na cukrowość i plon buraków.

3) *Gleba.* Rodzaj gleby i podglebia wpływa niewątpliwie, przy pozostałych równych warunkach, na cukrowość buraków. Wpływ ten w dużej mierze może być zniwelowany przez odpowiednią uprawę i nawożenie. W poszczególnych przypadkach mamy do czynienia z „przeburaczeniem" gleby.

4) *Rodzaj uprawy* buraka może mieć pewien wpływ nietylko na plon ale i na cukrowość buraka.

5) *Nawożenie*, jak wiadomo, ma pierwszorzędne znaczenie dla plenności i dość znaczny wpływ na cukrowość.

6) *Choroby i szkodniki* buraka mają bardzo znaczny wpływ na plon i cukrowość buraka. Z danych, ogłoszonych w ostatnich latach przez p. A. Chrzanowskiego[5]), wyraźnie widać, jak bardzo może spaść cukrowość buraków i czystość soków pod wpływem takich chorób, jak: Cercospora, zgorzel liści sercowych, sucha zgnilizna korzeni i t. d. W tym kierunku jest niewątpliwie, zawsze jeszcze dużo do zrobienia.

7) Pewien wpływ na cukrowość przerabianych buraków może mieć mniej lub bardziej umiejętny *sposób przechowania* buraków. Burak, nawet umiejętnie przechowany, traci miesięcznie ok. 0,7 — 1,0% cukru; strata ta, w pewnych przypadkach, może znacznie wzrastać.

Nie jest łatwą, naogół, rzeczą odnaleść w tym splocie właściwą przyczynę złego. Nie można się będzie częstokroć obejść bez pomocy specjalisty rolnika-buraczarza. Ułatwić zadanie mogłaby współpraca rolników-plantatorów, którzy — na dalszą patrząc metę — zainteresowani są również nietylko w plenności, lecz i w cukrowości buraka. Instytut Rolniczy w Puławach i Stacje Doświadczalne dzielną by tu mogły okazać pomoc. *Viribus unitis...*

STRESZCZENIE.

Autor zwraca uwagę na znaczną różnicę między poszczególnemi cukrowniami co do cukrowości buraka (do 3% cukru w buraku), czystości soków dyfuzyjnych i oczyszczonych (Tablica I). Różnica wydajności cukru może dojść do 25% i więcej, przez co koszty przerobowe mogą wzrosnąć do 35% i więcej. W tablicy II podane są wykonane w C. L. C. bardziej szczegółowe analizy buraków, dostarczonych przez 5 cukrowni z różnych części kraju. W tablicy III — dane, dotyczące jakości otrzymanych soków gęstych przy przerobie w Cukrowni Doświadczalnej gorszych i lepszych buraków.

---

[4]) Gaz. Cukr., **68** (1931), 271. (w końcu artykułu).
[5]) Gaz. Cukr., **68**, 209; **71**, 68; broszura „Chwościk buraczany", 1928 r.

Autor wylicza główne czynniki, mające wpływ na cukrowość buraków, i nawołuje do pracy nad dalszem podniesieniem cukrowości buraka w tych cukrowniach, w których jest ona zbyt niska.

Quelques mots sur les betteraves travaillées dans les sucreries polonaises.

par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

L'auteur attire l'attention sur la différence marquée qui existe entre la richesse saccharine des betteraves travaillées par les différentes sucreries polonaises et qui monte jusqu'à 3% de sucre (dans la betterave). Les puretés du jus de diffusion et du jus épuré sont aussi bien différentes (tableau I). La différence entre les rendements en sucre peut atteindre 25% et même au delà. Le tableau II contient les analyses détaillées d'échantillons de betteraves fournies par 5 sucreries polonaises situées dans différentes régions du pays. Le tableau III comprend les données sur la composition des jus denses obtenus dans l'usine expérimentale à partir des betteraves de qualité inférieure et de qualité supérieure.

L'auteur énumère les facteurs principaux qui influent sur la richesse saccharine des betteraves et exhorte les sucreries dont les betteraves sont moins bonnes, à continuer leurs efforts dans le sens de l'enrichissement de leur matière première en sucre.

II.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. J. ZALESKI.

Cukrowość buraków przerabianych przez cukrownie polskie w dziesięcioleciu 1925–1934.*)

Jeden z nas już dawniej parokrotnie zwracał uwagę cukrowników na znaczne różnice, występujące w cukrowości buraków, przerabianych przez cukrownie w poszczególnych okręgach[1]). Chcąc się ostatecznie przekonać, czy zauważone różnice są stałe czy też przypadkowe, zebraliśmy drogą ankiety dane o cukrowości buraków, przerobionych w cukrowniach polskich w każdym poszczególnym roku ostatniego dziesięciolecia. Otrzymaliśmy odpowiedź od 62 cukrowni, t. j. od wszystkich obecnie czynnych (za wyjątkiem jednej); składamy im na tem miejscu gorące podziękowanie za tak łaskawe ustosunkowanie się do naszej prośby.

Tablica I zawiera dane dla *poszczególnych cukrowni*. Rubryka „cukrowość" podaje zawartość cukru w krajance, według kampanijnych dzienników laboratoryjnych. Cyfra ta nie jest, oczywiście, identyczna z cukrowością buraków, w momencie ich wykopania. W miarę biegu kampanji cukrowość przerabianych buraków, nawet w przypadku jak najstaranniejszego przechowania, stopniowo spada; strata ta wynosi w przeciągu miesiąca przechowania ok. 0,5—1,0% cukru. Zawartość cukru w krajance może być nieco mniejsza, aniżeli w burakach, z powodu pobrania przez buraki wody w spławiakach i w płóczce. W wielu cukrowniach czynione są pewne, mniej lub więcej dowolne poprawki w oznaczonej cukrowości, zwykle ujemne, niekiedy — dodatnie. Samo oznaczanie cukru nie we wszystkich cukrowniach wykonywane jest ściśle w ten sam sposób i z tym samym stopniem dokładności. Niezależnie od tego wszystkiego, uważamy, że *do celów porównawczych,* o które nam wyłącznie chodzi, materjał ankietowy w zupełności się nadaje i dostatecznie charakteryzuje cukrowość buraków, przerabianych w poszczególnych latach, szczególniej jeżeli chodzi o cyfry przeciętne dla wszystkich cukrowni lub dla poszczególnych okręgów cukrowniczych.

---

*) Gaz. Cukr. **78**, (1936), 157.

[1]) Gaz. Cukr., **76**, (1935), 141.

TABLICA I

Cukrowość w poszczególnych cukrowniach w dziesięcioleciu 1925/26 — 1934/35.

Okręg i №№ cukrowni	I pięciolecie					II pięciolecie					Przeciętne		
	25/26	26/27	27/28	28/29	29/30	30/31	31/32	32/33	33/34	34/35	Dziesięcio lecie	I pięciolecie	II pięciolecie
Pomorski													
№ 1	16,71	16,51	16,82	17,08	18,40	17,60	18,27	17,81	18,93	17,67	17,580	17,104	18,056
„ 2	16,33	17,30	16,84	16,84	17,48	*16,23*	*16,66*	17,21	17,82	17,34	17,005	16,958	17,052
„ 3	17,01	17,64	17,47	17,94	17,85	17,12	18,78	18,37	18,91	18,21	17,930	17,582	18,278
„ 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 5	**18,35**	17,90	16,80	17,52	17,58	17,40	18,40	*17,10*	17,90	18,24	17,719	17,630	17,808
„ 6	17,15	16,90	16,86	17,68	18,23	17,63	18,63	17,79	18,87	18,40	17,814	17,364	18,264
„ 7	17,05	17,44	16,60	18,00	18,70	17,35	18,78	19,00	19,48	18,07	18,047	17,558	18,536
„ 8	17,39	17,54	16,41	*16,35*	17,60	18,19	19,20	18,20	18,86	18,90	17,964	17,058	18,870
Poznański													
№ 9	17,18	17,40	16,97	18,30	19,92	17,84	18,42	18,39	19,61	18,36	18,239	17,954	18,524
„ 10	16,45	16,92	17,00	18,10	19,95	18,59	19,59	19,85	21,22	19,52	18,719	17,648	19,754
„ 11	17,52	17,29	17,55	18,10	19,03	17,45	18,84	18,26	18,67	17,42	18,013	17,898	18,128
„ 12	—	18,05	17,51	18,25	19,86	17,75	19,20	19,20	19,66	18,40	18,653	18,418	18,842
„ 13	17,40	17,00	18,01	18,90	19,89	17,41	18,69	17,40	18,77	17,50	18,097	18,240	17,954
„ 14	18,02	**18,65**	17,62	18,70	20,00	18,40	19,51	19,23	19,97	18,12	18,822	**18,598**	19,046
„ 15	17,10	17,50	17,00	18,30	19,00	17,00	18,20	18,30	19,40	18,20	18,000	17,780	18,220
„ 16	—	17,19	17,58	18,96	20,16	17,27	19,38	18,24	19,34	18,22	18,371	18,473	18,470
„ 17	17,13	17,00	17,08	18,16	19,04	16,72	17,96	17,15	18,47	18,68	17,739	17,682	17,796
„ 18	17,30	16,72	16,39	17,18	18,22	17,45	18,69	18,03	18,77	17,80	17,655	17,162	18,148
„ 19	17,60	17,40	16,50	18,60	19,80	17,80	19,10	19,00	19,60	18,50	18,390	17,980	18,800
„ 20	17,05	17,29	17,64	18,10	18,31	17,09	19,38	19,15	19,88	19,31	18,320	17,678	18,962
„ 21	17,05	17,85	17,23	17,44	**20,64**	16,95	18,13	18,90	19,48	17,68	18,135	18 042	18,228
„ 22	17,45	17,09	16,29	17,80	18,80	16,80	17,85	17,67	18,56	18,01	17,632	17,486	17,778
„ 23	17,05	17,68	16,55	18,12	19,23	17,20	19,00	18,44	19,66	17,34	18,027	17,726	18,328
„ 24	16,68	16,70	17,24	18,30	19,23	17,95	19,20	19,25	19,84	19,37	18,376	17,630	19,122
„ 25	*14,72*	15,85	*15,27*	16,50	18,00	16,30	17,38	—	—	17,17	*16,399*	*16,068*	*16,950*
„ 26	17,02	17,20	16,40	18,23	18,44	16,71	17,53	17,73	18,36	18,27	17,589	17,458	17,720
Śląski													
№ 27	16,92	17,12	17,36	18,44	18,57	17,17	18,28	18,22	18,41	17,50	17,799	17,682	17,916
Kujawsko-Mazowiecki													
№ 28	17,58	17,52	17,34	17,13	19,08	18,12	19,63	**20,43**	21,28	20,07	18,818	17,730	19,906
„ 29	17,00	17,44	17,14	17,38	20,22	**19,92**	**20,67**	19,86	21,17	19,53	19,033	17,836	**20,230**
„ 30	18,05	18,34	**18,10**	18,07	19,14	18,30	19,28	18,72	20,18	18,56	18,674	18,340	19,008
„ 31	17,51	17,46	17,71	17,50	18,57	18,28	18,89	19,07	20,42	19,39	18,480	17,750	19,210
„ 32	17,40	17,87	17,88	17,72	19,60	18,79	19,89	19,48	**21,98**	**20,12**	**19,073**	18,094	20,052

Calszy ciąg tabl. I.

Okręg i №№ cukrowni	I pięciolecie					II pięciolecie					Przeciętnie		
	25/26	26/27	27/28	28/29	29/30	30/31	31/32	32/33	33/34	34/35	Dziesięciolecie	I pięciolecie	II pięciolecie
Kujawsko-Mazowiecki													
№ 33	17,28	17,80	17,66	18,22	19,77	18,42	18,49	19,37	20,20	18,72	18,593	18,146	19,040
„ 34	16,93	16,70	17,10	17,72	18,92	19,00	19,55	—	21,34	19,24	18,500	17,474	19,783
„ 35	—	—	17,68	17,59	18,66	17,89	18,54	19,04	20,01	18,30	18,464	17,977	18,756
„ 36	17,48	17,15	17,23	17,30	18,46	18,25	18,99	18,51	19,85	18,37	18,159	17,524	18,794
„ 37	17,41	17,41	17,71	18,15	18,64	18,07	18,54	18,80	19,78	17,51	18,202	17,864	18,540
„ 38	18,01	18,40	17,70	17,47	19,15	18,42	18,75	18,81	20,41	18,94	18,606	18,146	19,066
„ 39	18,04	18,03	17,54	18,20	19,88	17,78	18,98	19,77	19,98	18,65	18,685	18,338	19,032
„ 40	17,14	17,40	16,75	17,63	19,20	18,07	18,97	20,32	20,79	19,05	18,532	17,624	19,440
„ 41	17,63	18,02	17,37	17,49	18,84	18,47	18,93	19,04	20,20	18,53	18,452	17,870	19,034
„ 42	18,11	17,60	17,16	17,59	18,52	17,92	19,13	18,60	19,90	17,50	18,203	17,796	18,610
„ 43	17,25	17,82	17,02	17,58	19,47	17,78	18,40	19,30	19,94	18,60	18,316	17,828	18,804
„ 44	—	—	—	—	—	17,00	18,20	18,55	18,70	17,59	18,008	—	18,008
Kielecki													
№ 45	17,35	17,20	16,65	17,37	18,04	16,80	17,75	18,10	18,42	17,65	17,533	17,322	17,744
„ 46	16,59	17,06	16,86	18,43	18,44	17,47	18,28	18,36	18,77	17,11	17,737	17,476	17,998
„ 47	17,09	16,70	16,60	17,07	18,07	16,63	18,65	18,52	19,00	17,28	17,561	17,106	18,016
Lubelski													
№ 48	17,52	16,61	16,50	18,13	18,74	18,28	19,14	18,94	19,53	17,91	18,130	17,500	18,760
„ 49	16,60	16,90	16,50	17,80	18,00	17,30	17,90	19,00	18,20	17,20	17,540	17,160	17,920
„ 50	16,05	16,25	16,73	18,37	17,97	17,95	18,73	18,03	18,81	18,60	17,749	17,074	18,424
„ 51	15,87	16,20	16,17	17,11	*17,21*	17,63	18,34	18,28	18,99	17,87	17,367	16,512	18,222
„ 52	16,58	16,53	16,44	18,44	18,28	17,68	18,17	18,65	18,52	17,81	17,710	17,254	18,166
„ 53	16,65	17,00	17,21	**19,26**	19,64	18,24	18,78	18,89	18,91	17,85	18,243	17,952	18,534
„ 54	16,59	16,78	16,69	17,67	17,74	17,96	19,31	19,19	19,16	18,35	17,944	17,094	18,794
„ 55	17,00	*15,70*	16,68	18,08	17,88	17,61	18,93	19,96	19,77	18,47	18,008	17,068	18,948
„ 56	17,36	16,43	17,02	18,80	17,87	17,46	18,22	19,54	19,50	18,35	18,055	17,496	18,614
Wołyński													
№ 57	16,53	18,08	16,92	18,31	19,05	18,65	18,91	19,92	19,00	19,95	18,532	17,778	19,286
„ 58	16,30	18,10	16,10	17,60	18,20	18,10	18,30	18,10	17,40	17,30	17,550	17,260	17,840
„ 59	17,22	17,07	16,30	17,91	18,40	18,16	18,78	19,26	18,17	18,52	17,979	17,380	18,578
„ 60	—	—	15,90	17,77	18,50	18,72	19,45	19,91	20,00	19,12	18,671	17,390	19,450
Wschodnio-Małopolski													
№ 61	16,54	18,48	16,46	17,95	18,06	18,16	18,14	18,17	*17,29*	16,46	17,571	17,498	17,644
„ 62	—	17,84	16,44	17,42	18,23	17,29	18,51	18,72	19,08	16,57	17,789	17,483	18,034
„ 63	16,82	16,71	15,52	17,82	17,53	17,14	17,61	18,48	18,39	*16,16*	17,218	16,880	17,556

Wyciągnięcie prawidłowych wniosków z tak obfitego materjału liczbowego, jaki daje nam bezpośrednio Tablica I, byłoby, oczywiście, zbyt trudne. Zauważymy więc tylko, że *rozpiętość między maximum i minimum cukrowości* (w Tablicy I: maximum — grubym drukiem, minimum — kursywą) przedstawiała się w poszczególnych latach, jak następuje:

TABLICA II.

Rozpiętość cukrowości w poszczególnych latach.

Rok	Maximum			Minimum			Rozpiętość % cukru
	% cukru	№ cukrowni	Okręg	% cukru	№ cukrowni	Okręg	
1925/26	18,35	5	Pomorski	14,72	25	Poznański	3,63
26/27	18,65	14	Poznański	15,70	55	Lubelski	2,95
27/28	18,10	30	Kujawy	15,27	25	Poznański	2,83
28/29	19,26	53	Lubelski	16,35	8	Pomorski	2,91
29/30	20,64	21	Poznański	17,21	51	Lubelski	3,43
30/31	19,92	29	Kujawy Maz.	16,23	2	Pomorski	3,69
31/32	20,67	29	Kujawy Maz.	16,66	2	Pomorski	4,01
32/33	20,43	28	Kujawy Maz.	17,10	5	Pomorski	3,33
33/34	21,98	32	Kujawy Maz.	17,29	61	Małop. Wsch.	4,69
34/35	20,12	32	Kujawy Maz.	16,16	63	Małop. Wsch.	3,96

Z danych tablicy II widzimy, że rozpiętość między najwyższą i najniższą cukrowością wynosi w różnych latach zwykle 3-4% cukru, czyli że jest bardzo znaczna.

W Tablicy I podane są też dla każdej cukrowni rubryki: przeciętna cukrowość *w dziesięcioleciu* oraz *w piewszem* ($19^{25}/_{26}$ — $^{29}/_{30}$) i *drugiem* ($^{30}/_{31}$ — $^{34}/_{35}$), *pięcioleciu*. Rozpiętość między maximum i minimum przeciętnej cukrowości wyniosła: dla przeciętnych z całego dziesięciolecia — 2,67 (19,07 i 16,40), z pierwszego pięciolecia — 2,53 (18,60 i 16,07) i z drugiego 3,28 (20,23 — 16,95). A więc nawet rozpiętości dla dłuższego okresu czasu są zawsze jeszcze dość znaczne.

O wiele więcej dostatecznie pewnych wniosków uda się nam wyciągnąć, jeżeli zamiast zestawiania poszczególnych cukrowni porównamy między sobą *okręgi buraczane*[1]) oraz dane dla *całej Polski* w poszczególnych latach (Tablica III).

[1]) Podzieliliśmy cukrownie według pewnego klucza, nieco odmiennego od powszechnie przyjętego, licząc się głównie z warunkami klimatycznemi.

TABLICA III.

Cukrowość w poszczególnych latach dla okręgów i dla całej Polski

№	Okręg	Rok 25/26	26/27	27/28	28/29	29/30	30/31	31/32	32/33	33/34	34/35	Dziesięciolecie	I pięciolecie	II pięciolecie
1	Pomorski, 7 cukr.	17,14	17,32	16,83	*17,34*	17,98	17,36	18,39	17,93	18,82	18,12	17,72	17,32	18,12
2	Poznański, 19 cukr.	17,05	17,25	16,99	18,12	**19,29**	17,34	18,63	18,48	19,37	18,21	18,07	17,74	18,41
3	Śląski, 1 cukr.	16,92	17,12	17,36	**18,44**	18,57	17,17	18,28	*18,22*	18,41	17,50	17,80	17,68	17,92
4	Kujawsko-Mazowiecki, 17 cukr.	**17,52**	17,66	**17,44**	17,67	19,11	18,26	**19,05**	**19,23**	**20,36**	**18,74**	**18,50**	**17,87**	**19,13**
5	Kielecki, 3 cukr.	17,01	16,99	16,70	17,62	18,18	*16,97*	18,23	18,33	18,76	17,35	17,61	17,30	17,92
6	Lubelski, 9 cukr.	16,69	*16,49*	16,66	18,18	18,15	17,79	18,61	18,94	19,04	18,05	17,86	17,23	18,49
7	Wołyński, 4 cukr.	16,68	**17,75**	16,30	17,90	18,54	**18,41**	18,86	19,30	18,64	18,72	18,11	17,43	18,79
8	Małopolska Wsch. 3 cukr.	*16,68*	17,68	*16,14*	17,73	*17,94*	17,53	*18,09*	18,46	*18,25*	*16,40*	*17,49*	*17,23*	*17,74*
	Cała Polska	17,092	17,279	*16,949*	17,873	18,757	17,711	18,678	18,726	**19,385**	18,216	**18,07**	17,59	18,54
	Rozpiętość cukrowości między okręgami	0,84	1,26	1,30	1,10	1,35	1,44	0,96	1,01	2,11	2,34	1,10	0,64	1,39

Z danych Tablicy widzimy przedewszystkiem, że *najwyższą* przeciętną *cukrowość* zarówno w całem dziesięcioleciu (18,50%), jako też w dwóch pięcioleciach (17,87 i 19,13%) miał *okręg Kujawsko-Mazowiecki;* w poszczególnych latach okręg ten zajął 6 razy (na 10) również pierwsze miejsce co do cukrowości. *Najniższą* przeciętną *cukrowość* zarówno w całem dziesięcioleciu (17,49%) jako też w obydwóch pięcioleciach (17,23 i 17,74%) dał *okręg Małopolski Wschodniej;* okręg ten w poszczególnych latach 6 razy zajął ostatnie miejsce. Możnaby na zasadzie tych danych wypowiedzieć, jako wysoce prawdopodobne, przypuszczenie, że warunki naturalne (klimat, gleba) najbardziej sprzyjające wysokiej cukrowości buraka mamy na Kujawach i Mazowszu, najmniej korzystne — w Małopolsce Wschodniej. Wniosek ten może być osłabiony przez to, że porównywujemy tu 3 zaledwie cukrownie Małopolskie z 17 cukrowniami Kujawsko-Mazowieckiemi, nie jesteśmy też pewni, czy sposoby uprawy w tych dwóch okręgach nie różnią się znacznie między sobą, i t. d. Potrzebnaby tu była głębsza analiza rolnicza.

Ciekawą jest rzeczą, iż rozpiętość między przeciętną cukowością na Kujawach, Mazowszu i w Małopolsce Wsch. jest znacznie większa w II pięcioleciu (1,39%), aniżeli w pierwszem (0,64) Okręg Poznański zajmuje w dziesięcioleciu trzecie miejsce; Pomorski — niższe, bo szóste.

Zmianę cukrowości w poszczególnych latach ilustruje najlepiej wykres Rys 1. Linja gruba dotyczy przeciętnej cukrowości dla całej Polski. Rozpiętość cukrowości dla poszczególnych lat jest bardzo znaczna; minimum — 16,95% — mamy w $19^{27}/_{28}$ r., maximun — 19,38% — w $^{33}/_{34}$, różnica wynosi 2,43%. Wysoką cukrowość mieliśmy jeszcze w $19^{29}/_{30}$ — 18,76%, niską — w $^{25}/_{26}$ i $^{26}/_{27}$ (17,09% i 17,28%). Ogólny charakter krzywej pozwala powiedzieć, iż pomimo załamań, np. 30/31 r. i 34/35 r., przeważa tendencja do wzrostu cukrowości. Przeciętna dla całej Polski cukrowość wyniosła w I pięcioleciu — 17,59%, w II — 18,54%, mamy więc wzrost cukrowości o 1%.

Przeciętna w całem dziesięcioleciu cukrowość dla Polski wynosiła 18,07% [2]).

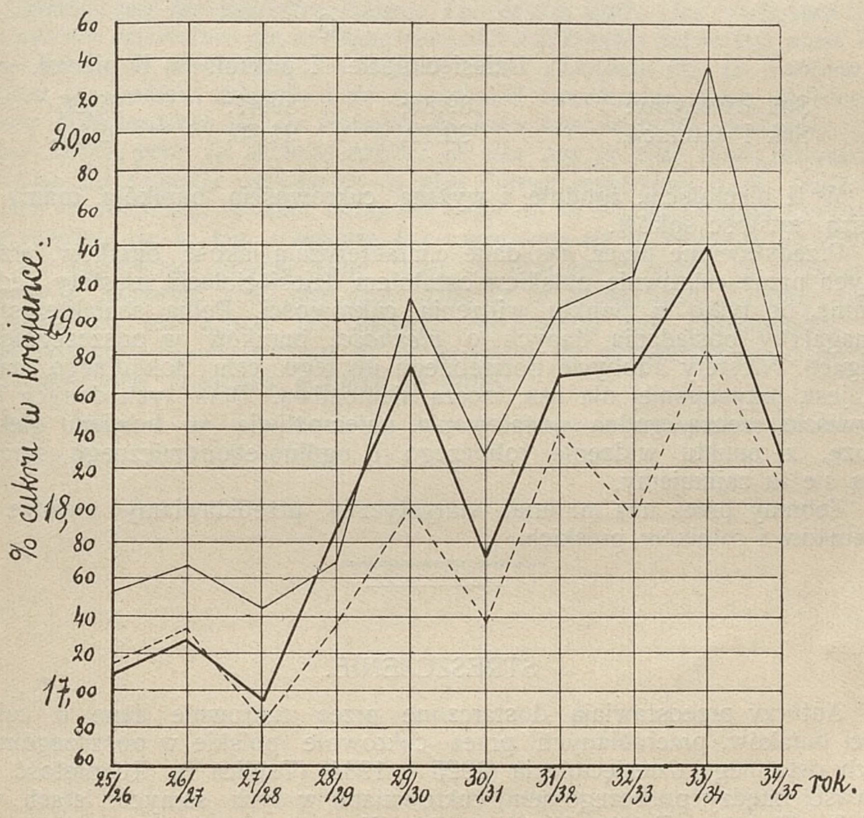
Na wykresie przyrysowaliśmy też krzywe zmian cukrowości w poszczególnych latach dla dwóch okręgów: najbardziej cukrowego Kujawsko-Mazowieckiego (cienka linja), i zajmującego jedno z dalszych miejsc — Pomorskiego (linja przerywana). Ujawniła się w ten sposób pewna równoległość tych krzywych względem krzywej dla całej Polski. Krzywe dla innych okręgów (których nie wprowadziliśmy do wykresu dla uniknięcia zbytniej gmatwaniny) zachowują się podobnie, jednak ze znacznie większemi odchyleniami. Istnieje więc pewna *wspólna dla wszytkich okręgów przyczyna*, która wpływa na wzrost lub obniżenie cukrowości w poszczególnych latach. Nietrudno domyślić się, że tą wspólną przyczyną są przedewszystkiem *warunki klimatyczne* poszczególnych lat: krótszy czy dluższy okres wegetacyjny (wczesna lub późna wiosna), ilość opadów, stopień nasłonecznienia, temperatura i t. d. Wolno też domyślać się, że czynnikiem głównie wpływającym na cukrowość buraków, będzie *ilość opadów w okresie wegetacyjnym.* Najwyższą cukrowość wykazują lata bardziej suche, kiedy mamy też zwykle najwięcej słońca.

Trudniej jest odnaleźć istotną przyczynę, powodującą *różnicę cukrowości między poszczególnemi okręgami.* Przyczyn tych może być dużo, np.

---

[2]) Przeciętne dla poszczególnych okręgów i dla całej Polski są średniemi arytmetycznemi, nieuwzględniającemi przerobu poszczególnych cukrowni.

(jak o tem jeden z nas pisał w poprzednim artykule): rodzaj nasion (cukrowe czy plenne), warunki klimatyczne, gleba, rodzaj uprawy, nawożenie, choroby i szkodniki buraka i t. d. Bez szczegółowej analizy rolniczej trudno tu jest postawić pewne wnioski. Różnicę między Kujawami-Mazowszem, a Małopolską Wschodnią możnaby przypisać głównie warunkom klimatycznym. Okręg Kujawsko-Mazowiecki cechuje względnie mała ilość opadów, Małopolskę Wschodnią — znaczna. Według posiadanych przez nas danych suma opadów rocznych wyniosła (w latach 1926 — 29): w Okręgu Kutnowskim 496 *mm*, w Małopolsce Wschodniej — 640 *mm*. Co dotyczy różnicy cukrowości buraków w okręgach Kujawsko-Mazowieckim i Pomor-



Rys. 1. Cukrowość w poszczególnych latach:
gruba linja — przeciętna dla całej Polski, cienka — dla okręgu Kujawsko-Mazowieckiego, przerywana — dla okręgu Pomorskiego.

skim, stale występującej na niekorzyść tego ostatniego, to wobec bardzo zbliżonych warunków klimatycznych — możnaby doszukiwać się przyczyny w typie uprawianych buraków: na Kujawach—Mazowszu wyłącznie wysokocukrowych, na Pomorzu w pewnej części — wysokoplennych. Może też odgrywać tu pewną rolę rodzaj gleb, lepszych na Kujawach—Mazowszu, gorszych — na Pomorzu.

Co dotyczy dwóch blisko siebie stojących najbardziej cukrowych okręgów Kujawsko-Mazowieckiego i Poznańskiego, to ciekawą jest rzeczą odno-

tować, iż w pierwszem pięcioleciu ($^{25}/_{26}$ — $^{29}/_{30}$) mamy między niemi zupełnie nieznaczną różnicę (17,87 i 17,74%), w drugiem natomiast ($^{30}/_{31}$ — $^{34}/_{35}$) różnica zwiększa się na korzyść Kujaw — Mazowsza, dochodząc do 0,7% (19,13 % i 18,41 %).

Co dotyczy odnotowanego już wyżej wzrostu cukrowości w II pięcioleciu w porównaniu z I zarówno w całej Polsce (ok. 1,0 %) jako też w poszczególnych okręgach, to możnaby go przypisać dalszemu postępowi w hodowli polskich nasion buraczanych; możliwe jednak są i inne przyczyny.

W ankiecie naszej mamy też dane, dotyczące *soku dyfuzyjnego* i *soku po I saturacji*. Podajemy przeciętne dla całej Polski:

	Q		
	Dziesięciolecie	I pięciol.	II pięciol.
Sok dyfuzyjny:	89,86;	89,47;	90,26
Sok I saturacji:	92,12;	91,73;	92,51.

W II pięcioleciu, zgodnie z wyższą cukrowością buraków, mamy też wyższą czystość soków.

Przedstawione przez nas dane charakteryzują jakość buraków, przerabianych przez cukrownie polskie w ostatniem dziesięcioleciu, niestety, jednostronnie, bo tylko z punktu widzenia cukrowości. Pełna charakterystyka wymagałyby posiadania danych o *plenności* buraków w poszczególnych okręgach. Niestety zdobycie potrzebnego do tego celu dokładnego materjału, jest, przynajmniej dla nas, rzeczą niemożliwą. Brak tych danych jest, oczywiście, rzeczą godną pożałowania, uniemożliwia on bowiem głębszą analizę, z punktu widzenia rolniczego i ogólno-ekonomicznego, sprawy, którą się tu zajmujemy.

Zebrany przez nas materjał statystyczny przedstawiamy uwadze cukrowników i rolników polskich.

STRESZCZENIE.

Autorzy przedstawiają dostarczone przez cukrownie dane o cukrowości buraków, przerabianych przez cukrownie polskie w poszczególnych latach ostatniego dziesięciolecia (1925 — 1934) (Tablica I). Rozpiętość cukrowości między poszczególnemi cukrowniami w tych samych latach wynosi 3—4% cukru (Tablica II). W tablicy III zestawiona jest przeciętna cukrowość, dla poszczególnych okręgów cukrowniczych i dla całej Polski, w poszczególnych latach oraz w całem dziesięcioleciu i w dwóch pięcioleciach.

Najwyższą cukrowość wykazuje okręg Kujawsko-Mazowiecki, najniższą Małopolska Wschodnia. Wykres Rys. 1 ilustruje zmianę cukrowości w poszczególnych latach dla całej Polski oraz dla okręgów Kujawsko-Mazowieckiego i Pomorskiego. Za główną przyczynę tej zmiany autorzy poczytują zmienne warunki klimatyczne, szczególniej zmienną w poszczególnych latach ilość opadów.

La richesse saccharine des betteraves travaillées dans les sucreries polonaises depuis 1925 jusqu'à 1934.

par le Professeur K. SMOLEŃSKI et l'Ingénieur J. ZALESKI.

Résumé.

Les auteurs présentent les chiffres relatifs à la richesse saccharine des betteraves travaillées dans les sucreries polonaises pendant la dernière dizaine d'années (depuis 1925 jusqu'à 1934) (Tableau I). Ces chiffres ont été signalés par les sucreries mêmes. Les écarts entre les richesses saccharines des betteraves qui se rapportent aux différentes sucreries, mais à la même année, se montent à 3 — 4 % de sucre (Tableau II). Le Tableau III contient les valeurs moyennes de la richesse saccharine dans différentes régions betteravières de la Pologne et dans tout le pays, calculées pour chaque année, pour la période entière de dix ans et pour deux périodes de cinq ans. La richesse saccharine la plus élevée appartient à la région de Cujavie et Masovie, la plus basse—à celle de la Petite-Pologne Orientale. Le graphique de la fig. 1 montre les variations de la richesse saccharine pour les différentes années dans toute la Pologne et dans la région de Cujavie et Masovie ainsi que dans celle de la Poméranie. Comme cause principale de ces écarts les auteurs considèrent les changements des conditions climatiques, surtout de la quantité de précipitations atmosphériques qui varie beaucoup d'année en année.

Wrzesień, 1935 r. Centralne Laboratorjum Cukrownicze.

III.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Dzisiejszy stan kwestji oczyszczania soków cukrowniczych.*)

Międzynarodowa Komisja Organizacyjna IV Zjazdu Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych (Bruksela, Lipiec 1935 r.) uznała za właściwe, przy układaniu programu prac Sekcji Cukrowniczej Zjazdu, wysunąć na naczelne miejsce, jako najważniejszą „quéstion de priorité", sprawę oczyszczania soków cukrowniczych. W celu należytego przygotowania materjałów w tej sprawie utworzono Podkomisję oczyszczania soków, w skład której weszli najwybitniejsi znawcy tego przedmiotu. Podkomisja opracowała kwestjonarjusz, który w 14 punktach ujmuje najważniejsze naukowe zagadnienia, związane z oczyszczaniem soków. Opracowanie odpowiedzi na poszczególne punkty łaskawie przyjęli na siebie pp.: Baerts Fr., l'Abbé Colin, Dědek J., Garino M., Heinemann B., Kucharenko I., Rassenfosse A., Salani R., Šandera K., Schonebaum C. W., Teatini D.

Ponadto Komisja zwróciła się do mnie z propozycją opracowania ogólnego referatu („rapport général") w sprawie oczyszczania soków. Tę wielce zaszczytną dla mnie, jako przedstawiciela polskiego przemysłu cukrowniczego, propozycję — po dłuższym namyśle — przyjąłem, nie tając przed sobą i przed Komisją obawy, czy podołam należycie temu niewątpliwie trudnemu i odpowiedzialnemu obowiązkowi. Sytuacja moja jest tem trudniejsza, że nie mogłem brać udziału w przygotowawczych pracach Podkomisji, a ze względu na bliski termin Zjazdu nie miałem już czasu na należyte porozumienie się z członkami Podkomisji, opracowującymi poszczególne punkty kwestjonarjusza.

Zdany w ten sposób na swoje własne rozumienie poruczonego mi zadania, zaufać musiałem swojemu wyczuciu atmosfery Zjazdu i kierować się nietylko znajomością sprawy ale, do pewnego stopnia, w wyborze poruszanych tematów, także instynktem technologicznym.

Zakres i charakter sprawozdania.

Najważniejszą, a zarazem najtrudniejszą dla mnie kwestją było ustalenie zakresu, który miało objąć sprawozdanie i znalezienie właściwego charakteru, który sprawozdaniu nadać należało.

Zagadnienie oczyszczania soków można było potraktować bardzo szeroko, wciągając do niego wszystkie procesy, w których ulega zmianie sto-

---

*) Gaz. Cukr., 77, (1935), 35, 69.
Actes du IV Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles. Volume I. Epuration des jus. Q. 5 — A.
Oddzielne broszury w języku polskim i francuskim.

sunek niecukrów do cukru. W tak szerokiem rozumieniu wypadałoby omówić wszystkie bezmała sprawy, dotyczące cukrownictwa, poczynając od wyboru nasion buraczanych, uprawy buraka i t. d., przejść przez wszystkie stacje fabryczne i zakończyć na rafinowaniu cukru. Oczywiście, tak szeroki program nie leżał w zamiarach Podkomisji. Należało go zwęzić do rozpatrzenia procesów, obejmowanych nazwą „oczyszczania soków“ w fabrykacji surowej. Ale nawet tak zwężony program wydał mi się zbyt jeszcze obszerny na temat jednego wykładu i postanowiłem, zdaje się zgodnie z życzeniem Podkomisji, ograniczyć się do rozpatrzenia procesów, przez wykonanie których dochodzimy *od soku surowego*, wychodzącego z baterji dyfuzyjnej, *do soku rzadkiego*, wchodzącego do wyparki. W tym wreszcie względnie już wąskim zakresie—zająć się głównie sprawą otrzymywania t. zw. *soku I saturacji*, t. j. rozpatrzyć zagadnienia, dotyczące: wstępnego oczyszczania soku dyfuzyjnego, wykonania defekacji, saturacji i odcedzenia soku.

Co dotyczy charakteru, jaki należało nadać wykładowi, to zdecydowałem się przedstawić głównie *naukowe podstawy*, na których opiera się nasza wiedza o oczyszczaniu soków. W tym celu należało z olbrzymiej ilości materjału doświadczalnego, jaki nagromadził się w tej sprawie jeszcze przed wojną, i który został znakomicie rozszerzony i pogłębiony w okresie powojennym, a szczególnie w ostatnich latach pięciu, — wybrać to, co najważniejsze i najistotniejsze, starannie oddzielając plewy od pełnego ziarna; odnaleźć w każdej kwestji to, co może być uważane za naukowo udowodnione i oddzielić od tego, co pozostaje nadal w dziedzinie kwestyj spornych lub nieuzasadnionych przypuszczeń; wreszcie możliwie jasno sformułować praktyczne wnioski, opierając je na naukowo uzasadnionych tezach. Wydało mi się też rzeczą pożyteczną spróbować wytyczyć tematy prac, które w najbliższej przyszłości należałoby wykonać, ażeby postawić sprawę oczyszczania soków, jego wykonanie, kontrolę i ocenę wyników, na ściślejszych naukowych podstawach.

W wykładzie swym nie przytaczam, naogół biorąc, autorów poszczególnych prac, z których korzystałem. Wyjątek, do pewnego stopnia, robię dla prac, wykonanych w ostatnich latach dziesięciu. Wobec tego poczytuję sobie za obowiązek wymienić tu we wstępie nazwiska tych badaczy, którzy głównie przyczynili się w ostatnich latach 50-ciu do należytego wyjaśnienia chemicznych i technologicznych zagadnień, związanych z oczyszczaniem soków. Będą to, w alfabetycznym porządku: Andrlik K., i współpracownicy, Baerts Fr., Claassen H., Dědek J. i współpracownicy, Duszski M. P., Ehrlich F., Herzfeld A. i współpracownicy, Jesser, Kowalski i Kozakowski, Lippmann E. O., Minz I. B. i współpracownicy, Rümpler A., Saillard E., Scheibler, Schukow I. D. i współpracownicy, Spengler O. i współpracownicy, Staněk Vl. i współpracownicy, Teatini D., Vondrak J., Weisberg, Zujew M. D., i wielu innych. W kilku miejscach sprawozdania będę mówił o swoich własnych badaniach; czynię to ze względu na to, że prace moje, drukowane prawie wyłącznie w języku polskim, mało są znane chemikom cukrowniczym w innych krajach. Przykłady praktyczne, ze zrozumiałych względów, czerpane są przeze mnie głównie z cukrowni polskich.

I. Skład chemiczny buraka cukrowego. Miąższ i sok buraczany. Główne niecukry.

Należyte rozumienie i ocena współczesnych sposobów oczyszczania soków wymaga gruntownej znajomości składu chemicznego buraka, a szcze-

gólniej t. zw. niecukrów, ich własności chemicznych, fizycznych i fizykochemicznych. Skład chemiczny buraka cukrowego był — od stu lat bezmała — przedmiotem badań licznej rzeszy chemików, pracujących naukowo w dziedzinie cukrownictwa i rolnictwa buraczanego. Wysiłki tych badaczy nie poszły na marne, przeciwnie — wydały obfite owoce, tak iż możemy dziś — z pewną dumą — stwierdzić, że burak cukrowy należy do roślin najlepiej pod względem chemicznym poznanych. Dotyczy to głównie składu chemicznego korzenia buraczanego, o który nam tu zresztą w dalszym ciągu jedynie chodzić będzie.

Powszechnie jest wiadomo, iż burak (podobnie jak inne rośliny) składa się z dwóch dość wyraźnie odrębnych części: 1) t. zw. *miąższu*, na który składają się: ścianki komórek, tkanki międzykomórkowe i — częściowo — błona protoplazmatyczna komórki; analitycznie biorąc, są to części miazgi buraczanej nierozpuszczalne w wodzie; 2) tak zwanego *soku buraczanego*, będącego głównie sokiem komórkowym; analitycznie są to składniki rozpuszczalne w wodzie.

1. Miąższ buraczany.

Ilość miąższu wynosi ok. 5% na wagę buraka, czyli ok. 20% na wagę substancji suchej, ulegając względnie nieznacznym zmianom w zależności od cukrowości, warunków klimatycznych i t. p. W skład miąższu wchodzą głównie: celuloza, związki pektynowe (w szerokiem znaczeniu tego pojęcia) i ciała białkowe; w mniejszych ilościach — substancje tłuszczowe, inne lipoidy, saponina buraczana i inn. Składniki mineralne (ok. 4,0%) reprezentują głównie *CaO* i *MgO* oraz krzemionka.

Tablica I daje pojęcie o ilościowym składzie miąższu (po usunięciu lipoidów), na zasadzie wykonanych przez nas oznaczeń:

TABLICA I.

Skład substancji suchej miąższu buraczanego

Popiołu (tlenkowego)	3,9%	
Ciał białkowych	5,9	
Celulozy	22,0	
Kwasu poligalakturonowego . .	25,0	Związki „pektynowe“.
Alkoholu metylowego	2,4	
Kwasu octowego	3,4	
Arabanu	30,4	
Galaktanu	11,5	

Ciała białkowe miąższu nie były dotychczas przedmiotem studjów; są to prawdopodobnie t. zw. nukleoproteidy. Zawartość *celulozy* ulega wahaniom w zależności od odmiany buraka cukrowego i od warunków wegetacji. W burakach normalnych wynosi ok. 20% na wagę miąższu czyli ok. 1,0—1,1% na wagę buraka. W burakach „drzewiastych“ (np. w pośpiechach) zawartość celulozy w miąższu wzrasta do 30—32%, (1,5—1,6% na wagę buraka), co połączone jest z utrudnionem krajaniem. Najważniejniejszym i najciekawszym dla cukrownika składnikiem miąższu są t. zw. *związki pektynowe* Te, doniedawna tak tajemnicze, związki (na które, nawiasem mówiąc, tak łatwo było zwalić wszelkiego rodzaju niepowodze-

nia fabrykacyjne), w ostatnich latach 15 zostały względnie dobrze poznane głównie dzięki badaniom: Suarez'a, Fellenberg'a, F. Ehrlich'a i K. Smoleńskiego [1]).

W miąższu buraka zawarte są one w postaci hypotetycznej *pektozy*, nierozpuszczalnej w zimnej wodzie. Przez dłuższe ogrzewanie z wodą (np. w 100°), szybciej przy ogrzewaniu z wodą słabo zakwaszoną (np do *pH* ok. 2,5) przechodzą do roztworu w postaci mało zmienionej. Przez strącenie alkoholem zagęszczonego wyciągu wodnego rozdzielić można zawartą w nim surową substancję pektynową na dwa składniki: 1) na rozpuszczalny w 75°/₀ alkoholu węglowodan złożony, dający przy hydrolizie prawie wyłącznie *l*-arabinozę, a więc — *araban*, którego wodny roztwór skręca silnie w lewo; łatwo ulega hydrolizie kwasowej, dając produkty o coraz mniejszej lewoskrętności, a później prawoskrętne, wreszcie *l*-arabinozę, o $[\alpha]_D^{20^\circ} = +105^\circ$; 2) na nierozpuszczalną w 75°/₀ alkoholu właściwą *substancję pektynową*. W skład wielce złożonej cząsteczki substancji pektynowej wchodzą, otrzymywane z niej przez całkowitą hydrolizę: *kwas d-galakturonowy*, *alkohol metylowy*, *kwas octowy*, *l-arabinoza* i *d-galaktoza*. Podstawę (rdzeń) substancji pektynowej tworzy prawdopodobnie: *sól magnezo-wapniowa estru metylowego kwasu acetylo-dwugalakturonowego* (jej polimer):

$$[(C_5H_7O_4.\ COOCH_3)\ (C_5H_6O_3.\ OCOCH_3.\ COOMe)]n$$

Jest ona, według wszelkiego prawdopodobieństwa złączona z cząsteczką arabanu i galaktanu, tak iż można jej przypisać wzór:

$$[(C_5H_8O_4)\ (C_6H_{10}O_5)\ (C_5H_7O_4.\ COOCH_3)\ (C_5H_6O_3.\ OCOCH_3.\ COOMe)]n$$

Arabinoza + Galaktoza + Ester metylowy kw. galaktur. + Sól kw. acetylo-galakturonowego

Grupy estrowe (metoksylowa i acetylowa) pod działaniem nawet bardzo słabych roztworów ługu, (a także pod działaniem kwasów i enzymów), na zimno ulegają zmydleniu, tworząc alkohol metylowy i kwas octowy; jednocześnie powstaje *kwas pektynowy*:

$$[(C_5H_8O_4)\ (C_6H_{10}O_5)\ (C_5H_7O_4 \cdot COOH)\ (C_5H_7O_4 \cdot COOH)]\ n$$

Z kwasu pektynowego przez działanie na gorąco rozcieńczonego kwasu mineralnego odrywa się araban i galaktan i powstaje *kwas poligalakturonowy*:

$$(C_6H_8O_6)\ n$$

Z tego znów przez energiczną hydrolizę kwasową (w autoklawie, pod ciśnieniem) powstaje najprostszy podstawowy składnik substancji pektynowej, *kwas d-galakturonowy* $C_6H_{10}O_7$.

Substancja pektynowa, kwas pektynowy i kwas poligalakturonowy należą do substancyj wybitnie *koloidalnych typu hydrofilów*. Substancja pektynowa daje roztwory o niezwykle wysokiej lepkości, przewyższającej lepkość roztworów gumy arabskiej. Np. roztwór o $C = 2,5\ g$ w 100 cm^3 ma lepkość względną = 13,3! To też substancja pektynowa (we właściwy spo-

---

[1]) K. Smoleński jeszcze w 1912 r. pierwszy uznał związki pektynowe za pochodne kwasu heksuronowego; w 1923 r. pierwszy wykrył w substancji pektynowej obecność kwasu octowego; otrzymał krystaliczny wodzian kwasu galakturonowego, pochodne kwasu poligalakturonowego i t. d. Liczne prace ogłoszone w polskich „Rocznikach Chemji".

sób otrzymana z wysłodków) może być stosowana, jako znakomity *klej*, zastępujący klej stolarski, gumę arabską, tragant i t. p., w różnych ich zastosowaniach. Roztwór substancji pektynowej działa, jako koloid ochronny: peptyzuje i stabilizuje nierozpuszczalne sole (np. $CaCO_3$, $BaSO_4$), strącone w jego ośrodku. Substancja pektynowa skręca dość silnie w prawo: $[\alpha]_D^{20^\circ}$ = ok 150°—160°. Zasadowy octan ołowiu strąca ją z roztworu[2]).

Kwas pektynowy i poligalakturonowy są w wodzie zimnej i gorącej mało rozpuszczalne; stracone kwasem z roztworu soli sodowej dają galaretę. Kwas poligalakturonowy posiada bardzo dużą cząsteczkę; z oznaczeń ciężaru cząsteczkowego otrzymanych przez nas estrów tego kwasu (dwuoctanu i dwuazotanu) wypada wzór $(C_6H_8O_6)_8$. Skręca bardzo silnie w prawo: $[\alpha]_D = + 280^\circ$. Zasadowy octan ołowiu strąca go z roztworu.

Sole: potasowa, sodowa i amonowa są w wodzie dobrze rozpuszczalne, dając lepkie, pieniące się roztwory. Sole *Ca*, *Mg* i metali ciężkich są w wodzie nierozpuszczalne, a otrzymane, np. z soli sodowej przez podwójną wymianę, strącają się w postaci gęstej galarety, nawet z rozcieńczonego np. $^1/_2$% roztworu. Strąty soli kwasu pektynowego lub poligalakturonowego silnie adsorbują inne substancje z roztworu.

Oprócz właściwej substancji pektynowej i celulozy — miąższ buraczany zawiera jeszcze, prawdopodobnie, pewną ilość węglowodanów złożonych: *arabanu* i *galaktanu*, częściowo — być może — w postaci arabo-galaktanu. W dzisiejszym stanie rzeczy trudno jest powiedzieć, czy węglowodany te wchodzą w skład kompleksu pektynowego czy też istnieją niezależnie od niego. Jeżeli nazwą „związków pektynowych" objąć i te substancje, to ogólna ilość związków pektynowych w miąższu wyniosłaby ok. 70%, co czyni 3,5% na wagę buraków.

W badaniach naszych nad związkami pektynowemi interesowaliśmy się oczywiście kwestją, jaka jest zawartość związków pektynowych w soku buraczanym i w soku dyfuzyjnym. Z badań tych wynika, że w soku (wyciśniętym) buraczanym, o ile buraki są dojrzałe i dobrze, w świeżym stanie, przechowane, związków pektynowych niema prawie zupełnie. Sok buraków niedojrzałych lub źle (długotrwale) przechowanych zawiera zapewne większą ilość związków pektynowych. Sok dyfuzyjny natomiast zawiera pewną, dość już znaczną, niestety trudno poddającą się dokładnemu analitycznemu oznaczeniu, ilość związków pektynowych, np. ok. 0,1%. Substancje te przechodzą do soku z miąższu w baterji dyfuzyjnej, pod wpływem ogrzewania z wodą, być może przy udziale procesów enzymatycznych. Z doświadczeń naszych nad wyciąganiem miąższu wodą (w 95 — 97°), obojętną lub bardzo słabo zakwaszoną, wypada, że do roztworu przechodzi najłatwiej substancja pektynowa, niezawierająca galaktanu, oraz araban. Warto tu zauważyć, że w badaniach nad koloidami melasu (otrzymanemi przez dializę) wykryliśmy wśród nich dość znaczną ilość *arabanu*.

W dalszych studjach nad zachowaniem się związków pektynowych przy przerobie buraków główny szkopuł stanowi brak łatwej w wykonaniu metody oznaczania tych związków w soku surowym i oczyszczonym. Istniejące metody, opracowane przez Tollensa i Lefèvre'a, pozwalające zu-

---

[2]) Własności fizyko-chemiczne substancji pektynowej i kwasu poligalakturonowego były przedmiotem szczegółowych badań K. Smoleńskiego i współpracowników. „Roczniki Chemji".

pełnie dokładnie oznaczyć obok siebie ilość kwasu (poli) galakturonowego, arabanu i galaktanu w prostszych mieszaninach, są zbyt kłopotliwe i trudne w masowem wykonaniu, a zastosowane bezpośrednio do soków wogóle zawodzą.

Lipoidy miąższu są mało zbadane; obecna jest saponina buraczana, o której będzie mowa dalej.

2. Skład soku buraczanego. Niecukry soku.

Skład soku buraczanego był oddawna przedmiotem licznych badań. Dotyczyły one zarówno ilościowych oznaczeń głównych składników soku, łatwiej poddających się analizie, jako też wyodrębnienia i poznania głównych niecukrów.

Ilościowe analizy soku buraczanego. Sama metoda otrzymywania soku do analizy nie jest ujednostajniona: jedni badacze pracują z sokiem wyciśniętym, inni z dygestyjnym. Oznaczane są zwykle: ogólna zawartość substancji suchej, zwykle pozorna (Bx), zawartość sacharozy (polaryzacja), popiół (spopielanie z kwasem siarkowym lub bez takowego), azot ogólny oraz azot białkowy, niekiedy cukier przemieniony, rzadko kiedy inne składniki; z Bx i polaryzacji oblicza się t. zw. spółczynnik czystości (zwykle pozorny).

Ażeby uprzytomnić czytelnikom, jak wygląda analiza soku buraczanego w ten sposób wykonana, podajemy dla przykładu analizy przeciętne (z 3 lat i z kilku pól doświadczalnych) soków buraczanych z uprawianych w Polsce dwóch odmian buraków: *C* (wysokocukrowych) i *P* (wysokoplennych).

TABLICA II.

Skład soku buraczanego buraków wysokocukrowych (C) i wysokoplennych (P).

	Bx	Ck	Nc	Q	Popiół	Nog	Ck w bur
Buraki wysokocukrowe:	23,4	21,6	1,8	92,1	0,36	0,15	19,5
Buraki wysokoplenne:	21,1	19,2	1,9	91,0	0,38	0,15	17,4

Dla buraków, uprawianych w poszczególnych krajach, w poszczególnych latach i w poszczególnych cukrowniach, mamy oczywiście rozpiętość znacznie większą, zarówno dla cukrowości buraka jak dla spółczynnika czystości soku. Np. w 1934/35 r. znaleźliśmy dla polskich cukrowni wahania cukrowości od 16,0 do 19,5 i spółczynnika czystości od 87 do 91,5.

Skład chemiczny soku buraczanego, którego zgrubsza wziętym wykładnikiem jest spółczynnik czystości, odgrywa pierwszorzędną rolę dla jakości soku oczyszczonego i prawdziwie żałować wypada, iż w ostatnich paru dziesiątkach lat cukrownie zaniedbały zupełnie wykonywania analiz soku buraczanego (krajankowego), choćby przez oznaczanie spółczynnika czystości specjalnie przygotowanego soku dygestyjnego.

W miarę wzrostu cukrowości buraka, w ostatnich dziesiątkach lat, stale wzrasta także *spółczynnik czystości;* przed laty ok. 50 cukrownie polskie miały cukru w buraku ok. 12,5$^0/_0$ i spółczynnik czystości soku ok. 83, w ostatnich latach ok. 19,5$^0/_0$ cukru i Q ok. 91,5. Poza tem spółczynnik czystości zależy od warunków klimatycznych (np. nadmierna susza obniża Q), glebowych i od uprawy. Przy długotrwałem przechowaniu buraka spółczyn

nik czystości spada, zarówno przez ubytek cukru, jako też przez wytworzenie nowych niecukrów (z rozkładu cukru i ze składników miąższu), przyczem jakość niecukrów z punktu widzenia cukrownika ulega pogorszeniu (cukier przemieniony, pierwsze produkty hydrolizy białka, rozpuszczalne substancje pektynowe). Do niecukrów, przykrych w przerobie należy *cukier przemieniony*, który, ulegając rozkładowi w środowisku alkalicznem, daje kwasy organiczne (sole wapniowe) i ciała intensywnie zabarwione, znacznie zwiększające zabarwienie soku.

Ważnym składnikiem soku buraczanego jest t. zw. „*popiół*". Z licznych wykonanych przez nas w ostatnich latach pięciu analiz soków buraczanych (zarówno wyciśniętych jak dygestyjnych), otrzymanych z buraków bardzo różnej jakości, mogliśmy się przekonać, że stosunek niecukrów organicznych do popiołów (bezpośrednie spopielanie bez H_2SO_4) jest dość stały i równa się ok. 4,0. Przekonaliśmy się też, że stosunek *przewodnictwa soku* (mierzonego zawsze przy tem samem stężeniu substancji suchej, np. 2,5 *g* w 100 cm^3) do ilości popiołu (na 100 Bx) jest wielkością prawie stałą, tak iż przewodnictwo soku może być miarą zawartości popiołu i ogólnej zawartości niecukrów, a więc miarą jakości (czystości) soku. W licznych doświadczeniach przekonaliśmy się, że stosunek zawartości popiołu w soku oczyszczonym (liczonego na 100 Bx) do zawartości popiołu w soku buraczanym jest wielkością ulegającą nieznacznym wahaniom. Uważając składniki popiołowe soku oczyszczonego za dobrą miarę ilości cukru, związanego w melasie (1 część popiołu powstrzymuje od krystalizacji 5 cz. cukru), dochodzimy do przekonania, iż oznaczanie popiołu w soku buraczanym daje dobrą miarę dla oceny wartości przerobowej buraków. Dotyczy to soków z buraków normalnych, dojrzałych i dobrze przechowanych.

Niecukry soku. Przechodząc do rozpatrzenia poszczególnych niecukrów soku buraczanego lub ich grup, zajmiemy się głównie *niecukrami koloidalnemi.* Zwrócimy tu przedewszystkiem uwagę na względnie znaczną z a w a r t o ś ć k o l o i d ó w (organicznych) w s o k a c h b u r a c z a n y c h; według licznych oznaczeń, wykonanych przez nas w 1925-27 r., zawartość koloidów, dających się skoagulować (w kwaśnem środowisku) wynosi przeciętnie 1 *g* na 100 cm^3 soku lub ok. 4 *g* na 100 Bx, co czyni ok. $40^0/_0$ ogólnej ilości niecukrów (Q soku ok. 90). Do najważniejszych koloidów, soku buraczanego należą: ciała białkowe, kwaśna saponina, związki pektynowe, tłuszcze i inne lipoidy.

Ilościowo przeważają wśród nich *ciała białkowe*, których ilość w soku buraczanym wynosi ok. 0,4 — $0{,}5^0/_0$. Wiadomości nasze o ciałach białkowych soku buraczanego są dość skąpe. Nie były one dotychczas przez nikogo otrzymane w stanie pierwotnym, nie zdenaturowanym. Próby, jakie w tym kierunku przed 20 laty poczyniliśmy, stosując wysalanie ciał białkowych siarczanem amonowym, doprowadzały nas zawsze do otrzymywania preparatów, zawierających mieszaninę ciał białkowych (ok. $50^0/_0$) i kwaśnej saponiny buraczanej (ok. $30^0/_0$) (o której będzie mowa dalej). Podobny skład miały strąty, otrzymane przez skoagulowanie koloidów soku zagrzewaniem po dodaniu kwasu octowego. Musieliśmy się zadowolić zbadaniem białka zdenaturowanego, które przyrządzamy z osadów tworzących się w zagrzewaczach soku dyfuzyjnego, po wyekstrahowaniu z nich saponiny. Obszerne badania nasze nad produktami hydrolizy takiego białka pozwoliły stwierdzić wśród nich znaczniejsze ilości: proliny, glikokolu, alaniny, d-waliny, l-leucyny, d-izoleucyny, l-tyrozyny, argininy i lizyny. Do spraw, dotyczących ciał białkowych, powrócimy jeszcze parokrotnie w dalszym ciągu wykładu.

Drugim koloidem, zawartym w soku buraczanym w znacznej ilości, nie o wiele mniejszej niż ciała białkowe, jest *kwaśna saponina buraczana*, wykryta przeze mnie w osadach z zagrzewaczy soku surowego a następnie w soku buraczanym i dyfuzyjnym. Będę miał przyjemność mówić o niej obszerniej w specjalnym referacie. Tu wystarczy, jeżeli powiem, że jest to związek złożony (sprzężony) z *kwasu glukuronowego i kwasu buraczano-żywicowego* (A n d r l i k i V o t o č e k 1900 r.), o ogólnym wzorze $C_{28}H_{44}O_8.2H_2O$; że jest k o l o i d e m, dającym zole i gele zarówno w środowisku wodnem jak alkoholowem i węglowodorowem (w nitrobenzolu); roztwory jej soli (alkalicznych) posiadają niskie napięcie powierzchniowe i silnie się pienią; z wapnem daje nierozpuszczalne galaretowate sole. Zawartość jej w soku buraczanym wynosi ok. 0,3$^0/_0$. Z soku koaguluje się lub strąca razem z białkiem. Potrzebne są dalsze studja nad fizyko-chemicznemi własnościami saponiny, czem mamy zamiar zająć się w najbliższej przyszłości.

O związkach pektynowych już mówiliśmy przy rozpatrzeniu składu chemicznego miąższu. W soku normalnych, dojrzałych i świeżych, buraków zawarte są one w ilości zupełnie nieznacznej.

O tłuszczach i innych lipoidach (fitosteryna, lecytyna, fosfatydy), zawartych w buraku nic prawie nie wiemy.

Ciała barwne soku buraczanego nie są do dziś dnia, pomimo czynionych w tym kierunku wysiłków, poznane. W żywych komórkach buraka zawarty jest sok prawie bezbarwny, ściślej mówiąc bardzo słabo-żółtawy. Natomiast miazga, otrzymana np. przez roztarcie buraka, i sok z niej wyciśnięty, przy zetknięciu się z powietrzem, szybko barwią się na kolor początkowo różowy, następnie fiołkowy, wreszcie brudno-niebieski i prawie czarny[3]). Z wykonanych dotychczas badań, możemy z dużą pewnością wnioskować, że mamy tu do czynienia z procesem enzymatycznego utleniania pewnego bliżej niepoznanego składnika soku (pirokatechiny?). Jeżeli dodamy do tego, że ten barwnik soku prawie całkowicie zostaje usunięty przez prawidłowo wykonaną defekację i saturację, to wyczerpiemy naszą bardzo skromną wiedzę o tem ważnem dla techniki cukrowniczej zagadnieniu.

W tem miejscu możemy dodać, że również skromna jest jeszcze nasza wiedza w dziedzinie *enzymów* buraka i ciał, nadających sokowi buraczanemu swoisty zapach.

Oprócz substancyj koloidalnych, w ścisłem znaczeniu tego słowa, w soku buraczanym występują niewątpliwie t. zw. *semi-koloidy*, np. propeptony i peptony. Ilość ich, nieznaczna w soku z normalnych buraków, wzrasta niewątpliwie w burakach niedojrzałych, a jeszcze bardziej w burakach długo lub źle przechowanych, nadpsutych i t. p. Wiedza nasza o tych semikoloidach jest zawsze jeszcze bardzo skąpa, pomimo że, jak wolno myśleć, sprawiają nam one w przerobie dość często większy jeszcze kłopot, aniżeli rzeczywiste koloidy.

Poza koloidami sok buraczany zawiera długi szereg prostszych związków organicznych, częściowo dość dobrze poznanych. Dzielimy je na *azotowe* i *bezazotowe*. Do pierwszych należą: amidy amino-kwasów, jak asparagina i glutamina, aminokwasy (np. kwas asparaginowy i glutaminowy),

---

[3]) w świetle odbitem; w świecie przechodzącem, w cieńszych warstwach sok ma barwę szarorudawą, właściwą roztworom silnie rozproszonych koloidów.

do których zaliczyć też trzeba stale występującą w znaczniejszej ilości betainę i t. p. Te niebiałkowe związki azotowe uważamy za *szkodliwe*, jako że przechodzą prawie całkowicie do soku dyfuzyjnego i na defekacji i saturacji prawie nie ulegają strąceniu. Ze związków bezazotowych mamy obficie reprezentowaną grupę kwasów organicznych t. zw. „roślinnych“, jako to: kwas szczawiowy, kwas jabłkowy, winowy, cytrynowy i inne.

Schemat dydaktyczny składu grupowego niecukrów soku dałby się ująć w następujące ramki:

Niecukrów ogółem = 100%.

↓ Organicznych ok. 80% — ↓ Mineralnych ok. 20%

Organicznych: ↓ Koloidów ok. 40% — ↓ Niekoloidów ok. 40%

Koloidów: ↓ Białka 20% — ↓ Saponiny 12% — ↓ Innych 8%

Niekoloidów: ↓ Azotow. 25%? — ↓ Bezazotowych 15%?

Rozpatrując sok buraczany, jako pewien *układ fizyko-chemiczny* musimy dojść do wniosku, że jest to układ *koloidalny* wielce złożony, w którym faza rozproszona częściowo znajduje się w postaci suspensji, głównie zaś w postaci emulsji; w którym pewne koloidy należą do hydrofilów, inne — do alkoholofilów (lipoidy, saponina?) lub liofobów; w którym — obok właściwych koloidów — znajdują się w koloidalnem rozproszeniu także związki takie, które w zwykłych warunkach są krystaliczne, a w wodzie nierozpuszczalne, jak np. szczawian wapnia. Jest to układ koloidalny względnie trwały, w którym różne koloidy wzajemnie się ochraniają od koagulacji; nie jest wykluczone, że trwałości tej sprzyja też obecność sacharozy. Dodanie alkoholu, nawet w dość dużem stężeniu, nie powoduje koagulacji białka. Układ ten zdaje się być szczególnie trwały przy tem $pH = 6{,}2 - 6{,}3$, jakie od natury posiada; znaczniejsze obniżenie pH, a w mniejszym stopniu — podwyższenie pH, powoduje koagulację. Dobrą koagulację można też osiągnąć przez dodanie koloidów o dodatnim ładunku, np. koloidalnego roztworu $Fe(OH)_3$ lub $Al(OH)_3$. Wreszcie, jak wiadomo, dobrą koagulację czy strącenie można osiągnąć przez dodanie wapna, aż do pH ok. 11,0. Do sprawy koagulacji koloidów soku buraczanego powrócimy jeszcze w rozdziale o defekacji.

II. Skład chemiczny soku dyfuzyjnego.

Sok dyfuzyjny posiada skład chemiczny, zbliżony do składu soku buraczanego, jednakże z dość znaczną różnicą w stosunkach ilościowych poszczególnych składników. Ogólny spółczynnik czystości jest bliski do spółczynnika soku buraczanego, wynosi najczęściej (w polskich cukrowniach) 90—91, spadając w poszczególnych przypadkach do 87—88, naogół biorąc

zgodnie ze zmianą czystości soku buraczanego. Główna zaś różnica polega na znacznie mniejszej zawartości w tym soku substancyj koloidalnych, która, według naszych oznaczeń, wynosi ok. 0,15 *g* w 100 cm^3 lub ok. 1,0% na 100 Bx, czyli ok. 10% ogólnej ilości niecukrów; są to cyfry dla ilości koloidów, ulegających strąceniu przez ogrzewanie w kwaśnem środowisku; odpowiednia cyfra dla soku buraczanego wynosiła ok. 40%. Koloidy te zostały przez nas zbadane bliżej; zawierają one głównie, podobnie jak otrzymane z soku buraczanego, ciała białkowe i saponinę buraczaną. Prócz tego mamy w soku dyfuzyjnym ok. 0,07 *g* w 100 cm^3 koloidów strącalnych alkoholem, głównie związków pektynowych, tak iż ogólną ilość koloidów można obliczać na ok. 15% ogólnej ilości niecukrów.

Związki pektynowe (także araban) przechodzą do soku z miąższu pod wpływem dłuższego ogrzewania w baterji dyfuzyjnej, a może też pod wpływem enzymów. Te same czynniki, a także działalność drobnoustrojów, mogą powodować powstanie nowych niecukrów z sacharozy (cukier przemieniony, kwas mlekowy, dekstran), lub wywołać pewne zmiany w niecukrach soku buraczanego. Pewne niekorzystne zmiany w składzie soku może też powodować użycie na dyfuzję niewłaściwej wody, np. zawierającej znaczniejszą ilość $CaSO_4$ lub zanieczyszczonej wodami ściekowemi. Wreszcie sok dyfuzyjny zawiera pewną (nieznaczną) ilość *zawiesiny*, którą tworzą częściowo skoagulowane koloidy, a głównie drobne cząstki i włókienka krajanki, szczególniej przy złej krajance (drzewiaste buraki). *pH* soku, przy normalnej robocie, wynosi 6,2 — 6,3.

Sok dyfuzyjny tworzy podobny złożony *układ koloidalny*, jak sok buraczany, różniący się jednak mniejszą zawartością koloidów.

Od jakości soku dyfuzyjnego, jak to łatwo zrozumieć, zależy w dużej mierze jakość i wartość przerobowa soków oczyszczonych.

Spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego i rodzaj zawartych w nim niecukrów zależą: 1) od jakości buraka i 2) od sposobu roboty na dyfuzji. Kontrola roboty tej stacji ogranicza się do oznaczania cukru w burakach i wysłodkach i odciągu soku. Dla oceny jakości soku cukrownie zadowolają się oznaczaniem spółczynnika czystości.

Możnaby doradzać przynajmniej jeszcze stałe oznaczanie popiołu (metodą konduktometryczną), cukru przemienionego i *pH* (lub kwasowości). Inne oznaczenia analityczne są albo zbyt kłopotliwe w wykonaniu (jak oznaczanie azotu i różnych jego form), albo wogóle niedostępne dla braku metody (związki pektynowe). Wielce byłoby pożądane opracowanie dostępnych dla pracowni fabrycznych metod oznaczania pewnych grup niecukrów w soku surowym. Odczuwa się też w latach powojennych brak zainteresowania procesem dyfuzyjnym zarówno ze strony badaczy naukowych jak i praktycznych techników, z wielką oczywiście szkodą dla sprawy otrzymywania dobrych soków dyfuzyjnych, lepiej nadających się do oczyszczania i dających lepsze soki oczyszczone.

III. Przygotowanie soku do oczyszczania. Odwłóknianie i zagrzewanie. Cedzenie soku dyfuzyjnego.

Mając już teraz w pamięci skład chemiczny oraz własności fizyczne i fizyko-chemiczne soku dyfuzyjnego, możemy przystąpić do omówienia właściwego tematu, t.j. kompleksu procesów, składających się na oczyszczanie soku.

Celem oczyszczania jest, jak wiadomo, takie przygotowanie soku, które ułatwia następne procesy zagęszczania i krystalizacji i pozwala otrzymać conajwiększą ilość cukru krystalicznego w możliwie czystej postaci. W tym celu staramy się usunąć z soku surowego conajwiększą ilość niecukrów, przedewszystkiem zaś niecukry koloidalne. Niecukry nieusunięte utrudniają wykonanie następnych procesów zagęszczania i krystalizacji, a prócz tego, co ważniejsza, powstrzymują od krystalizacji pewną część cukru, tworząc t. zw. melas. Poza tem, sok surowy, posiadający słabo-kwaśny odczyn, winien otrzymać odczyn alkaliczny, zabezpieczający go od inwersji sacharozy, i powinien być odkażony, t. j. pozbawiony znacznej części drobnoustrojów, obecnych w olbrzymiej ilości w soku, wychodzącym z baterji dyfuzyjnej.

Głównym odczynnikiem, stosowanym do oczyszczania, jest używane do tego celu od bardzo dawna *wapno,* którego nadmiar usuwany zapomocą dwutlenku węgla. Mamy więc przy oczyszczania soków głównie do czynienia z dwoma procesami: 1) z oddziaływaniem wapna na sok czyli z *defekacją* i 2) z usunięciem nadmiaru wapna czyli z *saturacją*; procesem trzecim, kończącym główne oczyszczanie, jest *cedzenie* soku po saturacji.

Jeszcze przed wykonaniem defekacji sok dyfuzyjny poddawany bywa pewnym względnie prostym procesom, przygotowującym go do właściwego oczyszczania. Są to procesy: 1) *odwłókniania soku,* 2) *zmierzenia* objętości soku i 3) *zagrzania soku* od temperatury 30—40°, jaką ma po wyjściu z baterji, do 80 – 85°.

Odwłóknianie soku, uskuteczniane cedzeniem przez sita, należy uznać za czynność wielce pożyteczną; na sitach zatrzymane zostaną kawałki krajanki, które inaczej, trafiwszy na defekację, uległyby działaniu gorącego alkalicznego roztworu, przez co zawarte w nich związki pektynowe, białkowe i inne mogłyby częściowo przejść do roztworu. Najsubtelniejsze włókienka krajanki i inne subtelne zawiesiny przechodzą jednak przez sita.

Zagrzewanie soku do 80° powoduje pewne, zresztą nieznaczne jeszcze, naruszenie równowagi układu koloidalnego, przez które część ciał białkowych i kwaśnej saponiny ulega koagulacji. Otrzymany strąt jest jednak jeszcze silnie rozproszony. Część strątu przywiera do powierzchni rurek grzejnych i przy czyszczeniu zagrzewacza zostaje usunięta, reszta— wędruje z sokiem na defekację. *Osady z zagrzewaczy* soku surowego były, jeszcze przed 30 laty, przedmiotem naszych badań. Z tych to osadów otrzymujemy kwaśną saponinę buraczaną. Wykonaliśmy też analizy znacznej liczby takich osadów, znajdując w nich: 12 — 68% (najczęściej ok. 30%) kwaśnej saponiny i 27 — 77% (najczęściej ok. 50%) ciał białkowych na 100 subs. organicznej, poza tem pewną ilość innych substancyj organicznych (lipoidów, drobnych włókienek) i popiołu ok. 10% (głównie *Ca* i *Mg*). Od bardzo dawna już toczono dyskusje na temat, czy osady, utworzone w soku przez zagrzewanie, należy odcedzać, czy z takiego odcedzenia wynikłaby korzyść dla lepszego oczyszczenia soku? Jedna ze stron dowodziła, że ciała białkowe, już skoagulowane, nie ulegają hydrolizującemu działaniu wapna, tak iż niema korzyści z ich odcedzenia; inni wykazywali przez doświadczenia, iż przy dłuższem oddziaływaniu gorącego alkalicznego roztworu pewna część białka przechodzi do roztworu w postaci albumoz czy peptonów.

Obecność saponiny i inn. związków w badaniach tych nie była uwzględniana. Spór ten pozostawał zresztą w sferze czysto akademickiej, albowiem odcedzanie soku dyfuzyjnego, np. przez zwykłe płótna, natrafia na trudności nie do przezwyciężenia. Dziś sprawa ta nabiera praktycznego znaczenia wobec tego, że oddzielenie subtelnych zawiesin dałoby się wykonać np. zapomocą supercentrofug (Sharples'a); dla ułatwienia oddzielenia możnaby dodawać do soku (przed zagrzaniem) ziemi okrzemkowej, proszku węgla roślinnego i t. p. Z komunikatu, wygłoszonego na III Zjeździe Przemysłu Rolnego w Paryżu przez d-ra Schönebauma dowiedzieliśmy się, iż do cedzenia soku po zagrzewaczach dobrze nadają się *filtry koloidalne*, zaopatrzone w specjalne tkaniny, zatrzymujące najdrobniejsze zawiesiny; z odcedzania soków mają wynikać w praktyce znaczne korzyści (zmniejszenie ilości wapna na defekację i t. d.).

Do soku surowego przed zagrzewaczami (w miernikach) część cukrowni dodaje nieco wapna, ażeby sok zobojętnić. Wtedy strąty, tworzące się w zagrzewaczach, są grubsze i łatwiej mogą być odcedzone.

IV. Proces defekacji.

Sok, należycie przygotowany, trafia na *defekację*, gdzie ulega oddziaływaniu wapna. Przypomnijmy sobie, jakiego rodzaju działanie wywrzeć może wapno na składniki soku. Wiemy, że wapno $Ca(OH)_2$ w czystej wodzie rozpuszczalne jest bardzo nieznacznie, w 20^0 ok. 0,12%, przyczem rozpuszczalność zmniejsza się ze wzrostem temperatury. W obecności sacharozy *rozpuszczalność wapna* znacznie wzrasta i jest tem większa, im większe jest stężenie sacharozy; ze wzrostem temperatury — spada. Rozpuszczalność wzrasta nieco ze wzrostem nadmiaru wapna (do pewnej granicy). Wapno nielasowane — CaO — rozpuszcza się w sokach w większej ilości. Przy stężeniu sacharozy ok. 12—15%, jakie mamy w dzisiejszych sokach zdefekowanych, rozpuszcza się: w 80^0 — 0,20 — 0,30% (przy użyciu mleka) i ok. 0,40% przy użyciu suchego wapna; w 40^0 mamy odpowiednio ok. 1,0 i 1,7%.

Nie wdając się tutaj w teoretyczne rozprawy nad przyczynami, powodującemi rozpuszczanie się wapna w roztworach cukrowych (sprawie tej poświęcam specjalny komunikat), mówimy, że wapno przechodzi do roztworu w postaci rozpuszczalnego cukrzanu. Z pomiarów naszych wypada, że roztwór wapna w soku o temperaturze 80^0 posiada *pH* ok. 12,0, a w 40^0— ok. 12,4. Odpowiedniego stężenia (równoważnikowego) roztwory $NaOH$ w czystej wodzie posiadają znacznie wyższe *pH*: ok. 13,1 respective 13,6. Znaczne obniżenie *pH* spowodowane jest głównie obecnością sacharozy, jako — bardzo słabego zresztą — kwasu. Sok defekowany w 80^0 posiada takie stężenie jonów wodorotlenowych, jak 0,01 *n* roztwór $NaOH$; w 40^0— jak 0,02 *n* $NaOH$.

Wapno, rozpuszczone w soku, oddziaływuje na *niecukry*. W oddziaływaniu tem przyjmują udział zarówno jony $Ca^{\cdot\cdot}$ jak jony OH'. Pierwszym skutkiem, rzucającym się w oczy, przy użyciu dostatecznej dawki wapna, jest *koagulacja* pewnych *koloidów*. Nad sprawą tą zastanowimy się nieco obszerniej, wobec pewnych niedomówień, dających się zauważyć w dyskusjach, toczonych ostatnio na ten temat. Będziemy mówili o „koagulacji" ciał białkowych, saponiny buraczanej i substancji pektynowej. *Ciała białkowe* należą do substancyj *amfoterycznych* (podobnie jak amino-kwasy), zawierają bowiem obok siebie zarówno grupy zasadowe NH_2, jako też kwa-

sowe — *COOH*. Zdolne są więc dawać połączenia (sole) zarówno z kwasami, jak z zasadami. Według ogólnej teorji koagulacji koloidalnie rozproszonych cząstek, — opracowanej zresztą głównie na koloidach liofobnych, podczas kiedy koloidy, o których tu mówimy, należą do liofilów — cząstki koloidalnie rozproszone posiadają ładunki elektryczne, dodatnie lub ujemne; przez dodanie elektrolitu odpowiednie jego jony, adsorbowane przez koloidalne cząstki, zobojętniają te ładunki, przez co cząstki te ulegają wzajemnemu przyciąganiu i koagulacji. Dla każdego *amfolitu* istnieje pewne *pH*, przy którem ilość ładunków dodatnich, właściwych katjonom, równa się (lub jest bardzo bliska) ilości ładunków ujemnych, właściwych anjonom; taki stan amfolitu, a także odpowiadające mu *pH*, nazywamy *punktem izoelektrycznym*. O ile amfolit jest dość trudno rozpuszczalny w wodzie, to w punkcie izoelektrycznym rozpuszczalność jego jest najmniejsza. Jeżeli amfolit jest koloidem, np. ciałem białkowem, to w punkcie izoelektrycznym zachodzi koagulacja najlepiej, t.j. możliwie całkowicie, szybko i z powstaniem grubszych i bardziej zwartych, bardziej odwodnionych cząstek, łatwiej ulegających sedymentacji i odcedzeniu. Olbrzymia większość ciał białkowych posiada silniej wyrażony charakter kwasowy, nadmiar ujemnych jonów, i *pH* punktu izoelektrycznego leży poniżej 7, zwykle ok. 4 — 5. Jednakże termin „punkt izoelektryczny" stosowany też jest przez wielu autorów, jako charakterystyka takiego stanu układu koloidalnego wogóle (a nie tylko amfolitycznego), przy którym cząstki koloidalne, po dodaniu pewnej ilości tego czy innego elektrolitu, utraciły swoje ładunki elektryczne i ulegają koagulacji.

Czy koloidy soku dyfuzyjnego posiadają *dwa punkty izoelektryczne*, jeden w środowisku kwaśnem, drugi — o wiele dla nas ważniejszy — w środowisku alkalicznem? Ciała białkowe posiadają napewno punkt izoelektryczny w środowisku kwaśnem, niestety, nieustalony dotychczas dla białka buraczanego, dla tej prostej racji, że nikt z chemików nie miał jeszcze w ręku czystego pierwotnego nie zdenaturowanego białka buraczanego; istnieje zapewne kilka rodzajów białka buraczanego, o różnych punktach izoelektrycznych. *Kwaśna saponina buraczana* jest kwasem, bardzo trudno w wodzie rozpuszczalnym; w soku dyfuzyjnym istnieje w postaci soli, z której po dodaniu mocniejszego kwasu aż do pewnego *pH* zostaje strącona. Według ogólnej prawidłowości, dotyczącej rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych słabych kwasów, rozpuszczalność kwaśnej saponiny będzie się zmniejszała w miarę spadku *pH*. Co dotyczy *związków pektynowych*, o ile nie uległy one większej zmianie, to te w środowisku kwaśnem ani koagulacji ani wogóle strąceniu nie ulegają. Doświadczenia, wykonane przez kilku autorów, nad strąceniem koloidów soku buraczanego i dyfuzyjnego, świadczą, iż przy pewnem *pH* koloidy te zostają (na gorąco) najlepiej skoagulowane: zawiesina ich szybko osiada, cedzenie zachodzi najłatwiej, przesącz jest zupełnie klarowny; według danych moich, a także Dědeká i Vašatko, potrzebne jest do tego celu *pH* = ok. 3,0. Otrzymany strąt, składa się z ok. 40% ciał białkowych i ok. 40% saponiny; zawiera też nieznaczną ilość arabanu (zaadsorbowanego?).

Co zachodzi przy *strącaniu koloidów w alkalicznem środowisku np. na defekacji?* Co dotyczy działania *NaOH*, to gdybyśmy wzięli czyste poszczególne koloidy, to działanie byłoby prawdopodobnie następujące. *Białko*, jako nieposiadające drugiego punktu izoelektrycznego w ścisłem znaczeniu tego słowa, strąceniuby nie uległo, utworzyłaby się rozpuszczalna sól sodowa (białczan sodu), a jednocześnie rozpoczęłyby się, szczególniej na

gorąco, fizyko-chemiczne i chemiczne zmiany: denaturacja, hydroliza. *Kwaśna saponina* dałaby rozpuszczalną w wodzie sól sodową. *Substancja pektynowa* uległaby zmydleniu, z oderwaniem alkoholu metylowego i kwasu octowego i utworzeniem rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej kwasu pektynowego. Nie jest zresztą wykluczone, iż przy pewnem stężeniu omawianych koloidów i przy pewnym nadmiarze $NaOH$ tworzące się sole sodowe uległyby strąceniu przez zobojętnienie ujemnych ładunków koloidalnych anjonów dodatniemi ładunkami katjonu $Na^{\cdot}$ (Tak zachowuje się sól sodowa kwasu poligalakturonowego). W soku dyfuzyjnym mamy pewną zawartość Ca i Mg; przy dodawaniu do soku $NaOH$, oprócz oddziaływania jonów OH' i $Na^{\cdot}$ mamy więc jeszcze oddziaływanie jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ i $Mg^{\cdot\cdot}$.

Przy działaniu $Ca(OH)_2$ tworzyć się będą odpowiednie *sole wapniowe*, w wodzie bardzo trudno rozpuszczalne, co napewno stwierdziliśmy dla soli kwaśnej saponiny i kwasu pektynowego (i poligalakturonowego) i co jest też wysoce prawdopodobne dla ciał białkowych, ulegających jednocześnie denaturacji. Według ogólnej zasady sole te będą najmniej rozpuszczalne dopiero po osiągnięciu pewnego dostatecznie wysokiego pH, różnego zapewne dla każdej z nich (zależnie od mocy kwasu i innych czynników). Jest prawdopodobne, że po pewnem przekroczeniu tego pH sole wapniowe staną się znów bardziej rozpuszczalne przez peptyzujące działanie jonów OH' na koloidalne anjony. Ciała białkowe mogą też przechodzić do roztworu pod wpływem zmiany chemicznej.

Stosunki, zachodzące w rzeczywistym soku dyfuzyjnym, który zawiera jednocześnie wszystkie trzy rodzaje wymienionych koloidów, a także—inne koloidy liofilne, a zapewne i liofobne, są tak niezwykle skomplikowane, iż uważam za zupełnie przedwczesne, a nawet niepotrzebne, próby dalszego *teoretyzowania*. Każdy, kto świat koloidów próbował poznać i zrozumieć nie ze skrótów schematycznych, lecz z obszernych monografij i własnego doświadczenia, wie, że błądzimy tu jeszcze często poomacku, szczególniej przy badaniu bardziej złożonych układów. Cóż dopiero mówić o tak wielce skomplikowanym, a tak mało jeszcze poznanym, układzie, jak sok dyfuzyjny, i o zjawiskach koloidalnych, zachodzących na defekacji. Lepiej chyba przyznać się, że nie możemy tu wielu rzeczy teoretycznie nietylko przewidzieć, ale nawet wytłumaczyć. Z tego punktu widzenia lepiej np. zaniechać terminu „punkt izoelektryczny“, a nawet nie nadużywać wyrazu „koagulacja“, a mówić przedewszystkiem poprostu o *strącaniu* niecukrów zwykłych i koloidalnych, i poszukiwać eksperymentalnie takich „optymalnych“ warunków, w których największa ich ilość ulegnie strąceniu w postaci dającej najłatwiejsze cedzenie. Obszerniejsze badania tego rodzaju przeprowadzili np. w ostatnich latach Dědek i Vašatko, Baerts i inni.

Oprócz koagulacji czy strącenia koloidów wapno strąca z soku dyfuzyjnego także zwykłe *niecukry*: organiczne w postaci trudno rozpuszczalnych soli wapniowych (np. szczawian wapniowy) i nieorganiczne, jako wodorotlenki zasadowe [np. $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$] lub sole wapniowe (np. fosforan wapniowy). I tu mamy do czynienia ze zjawiskami względnie skomplikowanemi, pomimo pozornej prostoty, i warunki optymalnego strącenia tych niecukrów nie są także dostatecznie poznane.

Oprócz koagulacji koloidów i strącenia niecukrów, wapno, ściślej mówiąc jony OH', wywołują jeszcze *reakcje rozkładu*, takie jak: rozkład hydrolityczny amidów; wspomiane już zmydlenie substancji pektynowej; rozkład

cukru przemienionego, prowadzący z jednej strony do związków prostych, jak kwas mlekowy, kwas sacharynowy, z drugiej zaś do wielce złożonych koloidalnych silnie *zabarwionych* produktów, i inne. Ciała białkowe mogą ulegać również hydrolizującemu działaniu wapna, z utworzeniem albumoz, propeptonów, peptonów i t. d.

W zjawiskach zachodzących na defekacji może też przyjmować udział proces *adsorpcji*. Strącane niecukry, szczególniej koloidalne, a także sama zawiesina wodorotlenku wapniowego, mogą adsorbować różne substancje, przedewszystkiem znów koloidalne lub pół-koloidalne. Wielokrotnie mogłem się przekonać, jak silnie strąty (gele) takich koloidów, jak saponina, substancje pektynowe i ciała białkowe, chłoną różne substancje (np. ciała barwne).

V. Proces saturacji.

Sok zdefekowany idzie na t. zw. *saturację*, działanie CO_2 (gazu saturacyjnego). Zachodzące na saturacji procesy, ujmowane schematycznie najprostszym wzorem: $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$., w istocie swej są również wielce skomplikowane i niedostatecznie poznane. Działaniu CO_2 ulega przedewszystkiem CaO, znajdujące się w roztworze, w ilości ok. 0,20—0,30% w postaci cukrzanu, według schematycznego wzoru: $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + C_{12}H_{22}O_{11}$. W miarę zobojętniania wapna w roztworze nowe ilości $Ca(OH)_2$ przechodzą do roztworu, aż wreszcie po rozpuszczeniu prawie całej ilości wapna, rozpoczyna się obniżanie alkaliczności, która dotychczas utrzymywała się na poziomie ok. 0,25 (*pH* ok. 12,0); po osiągnięciu alkaliczności ok. 0,07 saturacja jest zakończona. Tak przedstawia się *schemat* zjawisk. Faktyczny bieg procesu jest bardziej złożony.

W przeciągu pewnego czasu od rozpoczęcia saturacji, pomimo zobojętniania wapna, węglan wapnia nie strąca się; w pewnym momencie roztwór, szczególnie w niższej temperaturze, zagęszcza się, lepkość jego wzrasta, następuje nawet w pewnych warunkach jakby „żelatynizacja", po pewnym znów czasie roztwór ulega rozrzedzeniu, poczem saturacja dość szybko ulega zakończeniu. Zjawiska te rozumiemy w ten sposób, że w pewnym momencie układ (roztwór) przechodzi w koloidalny stan (gelu). Dla wytłumaczenia tego stanu oddawna już wypowiedziano przypuszczenie, że w początkowem stadjum saturacji CO_2 tworzy z cukrzanem wapniowym związek podwójny, *węglano-cukrzan wapniowy*, ogólnego wzoru: $CaO_x . CO_{2y} . C_{12}H_{22}O_{11z}$, dający koloidalny roztwór ewentualnie gel. W ostatnich latach z różnych stron wypowiedziano przypuszczenie, że mamy tu do czynienia poprostu z koloidalnym roztworem $CaCO_3$ w roztworze cukrzanu. Sprawa ta jest ostatnio przedmiotem obszernych studjów fizyko-chemicznych Van Ginnecken'a a także Dědek'a.

Jaki jest wzajemny stosunek: powstającego na saturacji $CaCO_3$ i cząstek strątu, otrzymanych na defekacji? I ta sprawa nie może być uważana za dostatecznie wyjaśnioną. Bliskim prawdy wydaje się pogląd, według którego bezpostaciowe cząstki strąconych na defekacji koloidów otoczone są lub przedzielone cząstkami węglanu wapniowego; im dokładniej wszystkie bezpostaciowe cząstki pokryte są (krystalicznym) $CaCO_3$ tem łatwiej będzie zachodziło cedzenie. Nie mamy też dokładnego pojęcia o postaci strątu $CaCO_3$ w zależności od czynników, występujących na saturacji: *pH*, temperatury, szybkości saturacji i t. p.; nie wiemy, jaka jest w różnych warunkach wielkość cząstek $CaCO_3$, ich krystaliczność i t. p.

Co do losu na saturacji poszczególnych *niecukrów* zarówno tych, które już uległy strąceniu, jako też pozostałych w roztworze, to i w tej sprawie wiadomości nasze są skąpe. Jedno zdaje się nie ulegać kwestji; przez saturację jakość soku ulega pewnej dalszej poprawie. Sok zdefekowany posiada początkowo *pH* ok. 12,0; pod koniec saturacji *pH* spada do ok. 11,0 (alkaliczność ok. 0,07). Przy tym spadku *pH* mogą zajść dwa przeciwstawne sobie procesy: pewne niecukry, ich sole wapniowe, mogą ulec strąceniu, inne — przeciwnie — rozpuszczeniu.

Prócz tego, w złożonym układzie koloidalnym, jaki przedstawia sok w różnych stadjach saturacji, mogą zachodzić procesy *adsorpcji*, absorpcji i okluzji (niewykluczone są w poszczególnych momentach odwrotne procesy resorpcji); szczególnie czynnym może tu być węglan wapnia in statu nascendi, strącajacy się w postaci silnie rozproszonej, obdarzonej znaczną zdolnością adsorpcyjną względem pewnych niecukrów. Z badań naszych, narówni z badaniami wielu innych autorów, wynika, że przez procesy adsorpcyjne na saturacji zostają głównie usunięte: ciała barwne, sole wapniowe pewnych kwasów, prawdopodobnie o wyższym ciężarze cząsteczkowym, trudniej rozpuszczalne w wodzie lub bardziej koloidalne, ewentualnie obojętne niecukry koloidalne lub półkoloidalne (araban). Staňek udowodnił że na saturacji zostaje usunięta z soku znaczna część asparaginianu i glutaminianu wapniowego, najwidoczniej przez adsorpcję.

Dość znaczny wpływ na efekt oczyszczający saturacji ma *szybkość wykonania saturacji*, zależna od wielu czynników, częściowo zbadanych przez Staňek'a i inn.

Według Staňek'a szybkie wykonanie saturacji daje większą szybkość cedzenia w błotniarkach i bardziej czyste soki; potwierdza to także Baerts w ostatnich swych badaniach, który — z tego punktu widzenia oddaje pierwszeństwo saturacji ciągłej w porównaniu z perjodyczną.

Czynnikiem dużej wagi jest prawidłowo utrzymywana *alkaliczność końcowa*. Praktyka cukrownicza już bardzo dawno ustaliła, iż sok na I saturacji musi być doprowadzony do pewnej alkaliczności, ażeby cedzenie w błotniarkach zachodziło dostatecznie szybko, a sam sok był dobrze oczyszczony. Przed laty 25—30 (kiedy jakość soku buraczanego była niższa, aniżeli dzisiaj) za prawidłową alkaliczność uważano 0,10 — 0,12 *g CaO* w 100 cm^3, dziś — ok. 0,06 — 0,07. Doświadczenia Spengler'a, powtórzone przeze mnie, stwierdziły, że przy saturowaniu soku szybkość cedzenia wzrasta w miarę spadku alkaliczności, aż do alkaliczności ok. zera, jednakże przekroczenie w dół pewnego poziomu alkaliczności (według moich doświadczeń ok. 0,04) psuje jakość soków, zwiększa zabarwienie i t. d. Ujemny efekt „przesaturowania" soku na I saturacji znany był oddawna. Wynika z tych doświadczeń, iż jest rzeczą ważną ścisłe utrzymywanie na I saturacji pewnej alkaliczności np. 0,06—0,07. Alkaliczności tej odpowiada *pH* ok. 11,0. Jest rzeczą godną uwagi, iż jest to to samo *pH*, które daje najlepszy skutek przy wykonaniu defekacji wstępnej. Rozumiemy to w ten sposób, iż przy tem *pH* skoagulowane na defekacji koloidy i inne strącone niecukry są dobrze odwodnione, dobrze zwarte, co ułatwia cedzenie, a zarazem są najmniej rozpuszczalne, co daje dobrą jakość soków.

VI. Proces cedzenia soku.

Odsaturowany do prawidłowej alkaliczności sok, zwykle po uprzedniem zagrzaniu do 90°—92°, idzie na cedzenie w *błotniarkach* pod ciśnieniem — zwykle 2—3 atm. Rzeczą dużej wagi jest osiągnięcie w błotniar-

kach dostatecznie wysokiej przeciętnej *szybkości cedzenia*, wyrażonej np. w *hl/m²*, *godz.* Dostateczna szybkość cedzenia jest znanym oddawna praktykom cukrowniczym sprawdzianem prawidłowości wykonania poprzedzających procesów defekacji i saturacji. Nie jest tu moim celem zastanawianie się nad wielorakiemi przyczynami, zresztą nie zawsze dostatecznie wyjaśnionemi, które powodują złe cedzenie w błotniarkach. Będziemy tu mówili tylko o normalnej robocie, z prawidłowem wykonaniem defekacji i saturacji, przy użyciu (bez defekacji wstępnej i t. p.) ok. 2°/₀ wapna na buraki. W tych warunkach wystarcza, przynajmniej w polskich cukrowniach, *powierzchnia cedząca* I błotniarek ok. 40 m^2 na 1000 *q* buraków na dobę, z możliwością zmniejszenia jej do 35 m^2. Rozważania teoretyczne, uzgodnione z danemi praktyki, prowadzą do przekonania, iż szybkość cedzenia zależy głównie od *oporów*, napotykanych przez ciecz w *warstwie osadu*, przy przechodzeniu cieczy przez kanaliki między ziarnami osadu.

Szybkość przepływu cieczy przez wąskie kanaliki znana jest ze wzoru Poiseuille'a. Szybkość cedzenia może być w pierwszem przybliżeniu, wyrażona przez następujący wzór, podany przeze mnie przed 25 laty, a ostatnio użyty także przez D. Teatini'ego.

$$V = K \cdot \frac{P \cdot \delta^4}{\mu \cdot \varepsilon}$$

w którym *P* oznacza ciśnienie, δ — średnicę kanalików międzyziarenkowych w warstwie błota, μ — tarcie wewnętrzne czyli lepkość cieczy, ε — grubość warstwy osadu.

Wzór ten poucza nas, iż czynnikiem najważniejszym, od którego przedewszystkiem zależy szybkość cedzenia. jest δ—średnica kanalików między cząstkami osadu, a także, dodajmy, liczba tych kanalików na jednostce powierzchni cedzącej. Średnica kanalików zaś zależy od grubości cząstek osadu (ich średnicy), od równomierności tych cząstek, a także od pewnych ich właściwości, jako to ich miękkość czy twardość, ściśliwość, przylepność i t. p., krócej mówiąc, szybkość cedzenia zależy w najwyższym stopniu od *mechanicznej i fizycznej budowy* błota. Niestety, do dziś dnia niewiele w tej sprawie posiadamy wiedzy; jest to luka, którą najrychlej należałoby wypełnić.

Po odcedzeniu soku w błotniarkach w większości cukrowni, przynajmniej polskich, poddajemy sok dodatkowemu filtrowaniu w *cedzidłach mechanicznych*, w celu zatrzymania mętów. Cedzenie to wydaje się być potrzebnem, skoro nawet w dobrze prowadzonej cukrowni nie sposób jest uniknąć w pewnych momentach przechodzenia większej ilości mętów do soku po błotniarkach. Męty te, trafiwszy na II saturację, uległyby tam przesaturowaniu, przez co jakość soku ulegałaby pogorszeniu.

Sprawą ważną jest również *przemywanie* błota. Dla braku czasu krótko się z niem muszę załatwić. Łatwość przemywania, t. j. możność dostatecznego wymycia cukru przy użyciu małej ilości wody, zależy też głównie od budowy błota, przyczem naogół biorąc, błoto dające szybkie cedzenie wysładza się łatwiej. Równomierność wysłodzenia plastra błota wymaga równomiernego wypełnienia ramy błotem, a więc albo dostatecznego „dobicia" ramy (bez przesady) sokiem, albo w myśl propozycji Steňek'a—zaplombowania „dziur" w plastrze rozrobionem z wodą błotem.

W miarę trwania przemywania, czystość wysłodów wciąż spada, z powodu przechodzenia do roztworu łatwiej rozpuszczalnych niecukrów, ewentualnie niecukrów, słabo zaadsorbowanych przez cząstki osadu. To też nie staramy się o przemycie błota do końca, co prócz tego nadmiernie zwiększyłoby ilość wysłodów (rozrzedzenie soku), lecz zatrzymujemy się na pewnej zawartości cukru w błocie, w cukrowniach polskich np. ok. 1,0% *Ck.*, na co potrzeba zwykle ok. 150—200% wysłodów na wagę błota. Dalsze studja nad przemywaniem błota uważamy za bardzo potrzebne.

Skład chemiczny błota po I saturacji, pomimo licznych analiz, wykonanych przeważnie dawniej przez różnych badaczy (Andrlik, Claassen), zawsze jeszcze niedostatecznie jest poznany. Dotyczy to szczególnie niecukrów organicznych, zarówno ogólnej ich ilości, jako też poszczególnych indywiduów czy ich grup. W błocie tem napewno są zawarte: ciała białkowe, kwaśna saponina, związki pektynowe, lipoidy, kwasy: fosforowy, szczawiowy, cytrynowy i inne. Staňek udowodnił obecność w błocie soli wapniowych pewnych amino-kwasów, jak kwas asparaginowy, glutaminowy.

Dalsze studja nad składem chemicznym błot defeko-saturacyjnych pozwoliłyby nam lepiej zrozumieć chemizm procesu oczyszczania. Bardzo pożądane jest dalsze opracowanie metod oznaczania w błocie bądź poszczególnych składników bądź ich grup.

Dokładne oznaczanie ilości błota i zawartych w niem niecukrów daje lepszą, pewniejszą miarę efektu oczyszczania soku, aniżeli porównywanie spółczynnika czystości soku dyfuzyjnego i oczyszczonego.

VII. Charakterystyka i ocena soku saturacyjnego.

Przyjęty powszechnie sposób oczyszczania soków, polegający na oddzielnem wykonaniu defekacji i następnej saturacji niecedzonego soku zdefekowanego, daje nam właściwie dwa rodzaje soków: *sok zdefekowany i sok saturacyjny*, które odpowiadają dwom stadjom oczyszczania. Należałoby więc właściwie analizować i oceniać oddzielnie te dwa soki, co pozwoliłoby dopiero zrozumieć należycie oddzielny udział w oczyszczaniu defekacji i saturacji, a w fabryce — przekontrolować prawidłowość wykonania każdego z tych procesów. Wtedy też tylko moglibyśmy należycie ocenić rolę saturacji w procesie oczyszczania. Niestety, soki zdefekowane w praktyce fabrycznej nie są nigdy prawie analizowane (oznacza się w nich, conajwyżej, ilość *CaO*), a i w badaniach naukowych rzadko kiedy sok ten bywa oddzielnie badany.

To też wiemy zaledwie tyle, że saturacja normalnie wykonana, poprawia jakość soku, nietylko przez to, że usuwa z roztworu nadmiar wapna, ale także przez strącenie i zaadsorbowanie pewnej ilości niecukrów.

O oczyszczającem działaniu saturacji mogłem się przekonać osobiście, analizując przed 10 laty błoto, otrzymane w pewnej cukrowni polskiej, pracującej sposobem Siegerth'a, to jest odcedzającej sok po defekacji, saturującej ten sok i (powtórnie) odcedzającej osad. Błoto posaturacyjne zawierało dość znaczną ilość niecukrów organicznych, które były rozpuszczone w soku o alkaliczności ok. 0,30 [*pH* ok. 12,0], uległy zaś strąceniu po dojściu do alkaliczności 0,07 [*pH* ok. 11,0]. W dalszych rozdziałach powrócę jeszcze do sprawy oczyszczającego działania procesu saturacji.

Analizowany bywa dopiero *sok odcedzony po I saturacji*. Oznaczane są zwykle: brix i cukier i obliczany pozorny spółczynnik czystości oraz alkaliczność. W ostatnich latach oznacza się też w tym soku, pod wpływem prac Spengler'a, t. zw. teoretyczną *alkaliczność naturalną*, jako różnicę między alkalicznością i ogólną zawartością *CaO* (oznaczoną mydłem). Oznaczenie to posiada pewną wartość praktyczną: daje ono możność wyznaczenia prawidłowej optymalnej alkaliczności soku rzadkiego, a w razie jeżeli alkaliczność naturalna jest zbyt niska (w cukrowniach polskich występuje niekiedy, szczególnie w latach suszy, nawet alkaliczność naturalna ujemna), co pociąga za sobą znaczniejszą zawartość soli wapniowych w soku rzadkim i zagraża spadkiem alkaliczności w wyparce, — pozwala sztucznie podwyższyć ją przez dodanie sody do soku przed I saturacją, np. do soku dyfuzyjnego. Warto może przypomnieć, że byłem bodaj pierwszym, który wytłumaczył (1906 r.) prawidłowo główną przyczynę *powstawania soli wapniowych* i doradził (1912), zamiast sodowania gotowych soków rzadkich (czy gęstych) dodawać sody do soku przed I saturacją. Rzadziej oznaczane bywa, czego należy żałować, *zabarwienie* soków saturacyjnych; prawie nigdy — inne składniki.

W cukrowniach polskich przed 5 laty mieliśmy następujący przeciętny skład soków po I saturacji: $Bx = 16{,}0 - 17{,}0$; $Q = 93{,}6 - 94{,}0$; alkaliczność 0,07; $pH = 10{,}8 - 10{,}9$; zabarwienie — 7,5 — 8,0; wahania Q i zabarwień dla poszczególnych cukrowni były dość znaczne (np. Q od 91,5 — 95,0), zwykle w związku z jakością buraka i soku dyfuzyjnego.

VIII. Wykonanie defekacji.

Sposób wykonania defekacji, który jeszcze przed laty pięciu, był powszechnie stosowany w cukrowniach buraczanych, a który dalej nazywać będziemy sposobem „*zwykłym*“, był następujący:

Sok dyfuzyjny, zagrzany w zagrzewaczach szybkoprądowych do temperatury 80 — 85°, szedł do defekatorów, w których po nabraniu około połowy soku, wpuszczano do niego, dość szybko, całą ilość mleka wapiennego, w ilości odpowiadającej ok. 2 % CaO, licząc na buraki (w poszczególnych cukrowniach od 1,5 do 2,5 %), mieszano niezbyt energicznie ok. 10 min. i spuszczano zawartość defekatora do kotła saturacyjnego. W niewielkiej liczbie cukrowni (głównie niemieckich) stosowano defekację suchą, zwracając wtedy uwagę na energiczniejsze mieszanie soku z wapnem.

Zastanówmy się teraz nad poszczególnemi czynnikami, od których zależeć może efekt defekacji i nad ich wykonaniem w praktyce.

1. Ilość użytego wapna. Jeżeli sięgniemy pamięcią wstecz, to zauważymy, że ilość używanego na defekacji wapna, stopniowo, choć powoli, w ostatnich latach 50-ciu, zmniejszała się. Dla cukrowni polskich mielibyśmy tu dawniej przeciętnie ok. 3 % CaO, dziś ok. 2 %. Niekoniecznie to zresztą świadczy o tem, iżbyśmy w tym okresie czasu nauczyli się lepiej wykonywać oczyszczanie soków, wytłumaczone zaś być może tem, że w tym okresie osiągnęliśmy znaczną poprawę jakości buraka i soków; w Polsce mieliśmy przed 50 laty cukru w buraku — 12,5 % i Q soku — ok. 83, dziś — 19,5 % i Q ok. 91,5. Badania, w różnym czasie przez różnych autorów wykonane, zawsze prowadziły do wniosku, że użycie większej ilości wapna (do pewnej granicy) daje lepsze cedzenie soków i lepszą ich jakość: niższe zabarwienie, mniejszą zawartość soli wapniowych, a nawet— przy większej różnicy w ilości użytego wapna — poprawę spółczynnika

czystości. Takie działanie *nadmiaru wapna* tłumaczono w ten sposób, że na saturacji wytwarza się wtedy więcej węglanu wapnia, co, z jednej strony, ułatwia cedzenie przez otoczenie koloidalnych cząstek strątu defekacyjnego krystaliczną masą $CaCO_3$, z drugiej—poprawia jakość soków przez adsorbujące działanie większej masy powstającego $CaCO_3$ na pewne niecukry, znajdujące się w roztworze. Te powszechnie przyjęte poglądy zostały jakby podważone przez „nowe" sposoby wykonania defekacji, które pozwoliły, obchodząc się mniejszą ilością wapna, osiągnąć taką samą szybkość cedzenia i jakość soków, jakie dawał dawniejszy „zwykły" sposób przy użyciu większej dawki.

Wreszcie dawniejsze poglądy zostały ostro zaatakowane przez prof. Teatini'ego, który w pracy swej p. t. „Du maximum au minimum de *CaO*", proponując stosowanie minimalnej „teoretycznej" dawki wapna, wręcz zaprzecza jakiemukolwiek oczyszczającemu działaniu nadmiaru wapna. Takie postawienie sprawy wywołało pewien zamęt pojęć, który może okazać się szkodliwym dla praktyki. Ośmielam się więc tu stwierdzić, że według wykonanych w ostatnim czasie przeze mnie i przez innych autorów (np. przez Baerts'a) ścisłych porównawczych doświadczeń, użycie większej dawki wapna, niezależnie od metody wykonania defekacji, według dawnego zwykłego sposobu czy według nowych sposobów, daje zawsze efekt dodatni: większą szybkość cedzenia i lepszą jakość soków: niższe zabarwienie, mniejszą zawartość soli wapniowych i popiołu, wyższą czystość. Nie dowierzając zwykłym analizom soków, zadałem sobie trud ścisłego *przeanalizowania błot*, otrzymanych przy użyciu 1,5% i 1,0% *CaO* (na sok), czy to przy defekacji zwykłej, czy połączonej ze wstępną i przekonałem się, że w obydwóch przypadkach użycie 1,5% *CaO*, zamiast 1,0%, daje usunięcie z soku surowego o 10 — 15% więcej niecukrów organicznych.

Teoretyczna dawka wapna. Ilość wapna, niezbędna do strącenia niecukrów i nadania sokowi dostatecznej alkaliczności, jest zupełnie nieznaczna i wynosiła, według dawniejszych poglądów, ok. 0,4—0,5%, według dzisiejszych — ok. 0,2 — 0,3%. To też oddawna z różnych stron czynione były propozycje, ażeby zaniechać używania nadmiaru wapna i ograniczyć się minimalną teoretyczną ilością. Nadmiar wapna i saturacja potrzebne były, jakoby, tylko dla ułatwienia cedzenia. Sam jeszcze w 1912 r. łudziłem się, że należy dążyć do takiego sposobu roboty i próbować zastosować do cedzenia separatory (dziś powiedzielibyśmy „supercentrofugi"). Doznałem w tej sprawie dużego rozczarowania, kiedy miałem możność zapoznać się bliżej w praktyce ze sposobem *Kommers'a* i *Cuker'a*, którzy próbowali pracować z 0,3% *CaO*; soki były źle oczyszczone i sprawiały wielkie trudności w dalszym przerobie. Kiedy Teatini ogłosił w 1934 r. swój nowy sposób oczyszczania soków, „Teatini intégral", proponując używanie „minimum" wapna, ale we właściwy sposób wyznaczonego, mianowicie takiej ilości, która nadaje sokowi pewne *pH* (odpowiadające „optymalnemu punktowi izoelektrycznemu", jak chce p. Teatini) sprzyjające najlepszej koagulacji koloidów, nabrałem nowej otuchy i skwapliwie przystąpiłem do wykonania prób w cukrowni doświadczalnej.

Dokładne sprawozdanie z naszych doświadczeń zda Panom p. inż. M. Werkenthin w specjalnym referacie, ja zaś w krótkości podam tylko ogólne wyniki. Soki oczyszczone teoretyczną dawką wapna, według myśli p. Teatini'ego (ok. 0,20 — 0,22% *CaO* na sok), znacznie trudniej cedziły się, aniżeli oczyszczone 1,5% (z zastosowaniem defekacji wstępnej) i po-

siadały znacznie gorszą jakość — około dwóch razy wyższe zabarwienie, ok. 3 razy większą zawartość wapna i znacznie niższy spółczynnik czystości, odpowiadający o ok. 20°/₀ mniejszemu usunięciu niecukrów. Soki te silnie pieniły się przy cedzeniu i zagęszczaniu i gorzej cedziły się po odsaturowaniu soku rzadkiego i gęstego. Soki takie wolno uważać za niedostatecznie oczyszczone i przepowiadać utrudniony ich dalszy przerób i większą stratę cukru w melasie. Soki, zdefekowane w ten sposób, jeżeli po odcedzeniu dodać do nich było ok. 1,3°/₀ *CaO* i odsaturować, ulegały wybitnej poprawie i nie różniły się od oczyszczonych bezpośrednio 1,5°/₀ *CaO*. W doświadczeniach tych widzę jeden więcej dowód, iż nadmiar wapna pożyteczny jest nie tylko dla przyśpieszenia cedzenia, ale też dla należytego oczyszczenia soku. Wolno myśleć, iż nadmiar wapna działa oczyszczająco głównie na saturacji, gdzie $CaCO_3$ w pierwszym momencie strącenia bardzo silnie rozproszony, działa adsorbująco na pewne niecukry; są to prawdopodobnie sole wapniowe pewnych kwasów organicznych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, ewentualnie koloidalnych lub pół-koloidalnych, albo trudniej rozpuszczalnych w soku.

W tym stanie sprawy sądzę, że należy zalecić pewną ostrożność w zbyt dalekiem zmniejszaniu ilości wapna. Nie należy też doradzać wszystkim cukrowniom, w różnych krajach i w różnych latach, jakiejś jednej najodpowiedniejszej dawki wapna. Rzeczą należytego „umiaru technologicznego”, opartego na ostatecznej kalkulacji, jest wyznaczyć należytą dawkę wapna w poszczególnych fabrykach. Być może, że znajdą się cukrownie, którym opłaci się stosować teoretyczną dawkę (choć mam pod tym względem mocne wątpliwości), inne — lepiej zrobią, stosując (w należyty sposób) 1,0°/₀ lub więcej. Dla cukrowni np. polskich uważam za właściwą dawkę przeciętnie 1,5%, z możliwością zejścia w poszczególnych przypadkach do 1,0°/₀ (przy zastosowaniu wstępnej lub powolnej defekacji).

2. Podział wapna na porcje. Defekacja wstępna. K o w a l s k i i K o z a k o w s k i byli pierwszymi, którzy opracowali i wprowadzili (ok. 1905 r.) do praktyki fabrycznej dodawanie wapna, podzielonego na dwie porcje: pierwszą, mniejszą, zwykle ok. 0,2 — 0,3°/₀, dodawano do niezagrzanego soku dyfuzyjnego ($t =$ ok. 35°), drugą — główną, ok. 1,2—1,5%, w temperaturze ok. 80°. Do oznaczenia ilości wapna, którą należało dodawać na pierwszej *„wstępnej defekacji”*, początkowo stosowano specjalne mianowanie, później — odnajdowano przez próby laboratoryjne taką dawkę, przy której utworzony strąt szybko osiada na dno, sok łatwo się cedzi przez bibułę i daje jasny klarowny przesącz. Od p. dyrektora cukrowni Szamotuły, p. inż. Cz. N o w a k o w s k i e g o i p. redaktora „Gazety Cukrowniczej” d-ra Z. P r z y r e m b l a, którzy wprowadzili przed laty sposób ten w wielu cukrowniach Ukraińskich, dowiedziałem się przed kilku laty, iż oznaczonej w ten sposób dawce wapna odpowiada zwykle alkaliczność ok. 0,10. Sposób K o w a l s k i e g o i K o z a k o w s k i e g o wprowadzony był przed wojną w wielu cukrowniach Ukraińskich, a także w pewnej liczbie cukrowni polskich oraz w innych krajach. Sposób ten zyskał pewne uznanie, jako dający możność obejścia się mniejszą dawką wapna i znalazł gorących zwolenników i nie mniej gorących przeciwników. Po wojnie poszedł w niepamięć. W pewnej liczbie cukrowni polskich przetrwał, ale w skażonej formie dodawania do soku w miernikach niewielkiej niekontrolowanej ilości wapna, głównie w celu zobojętnienia soku i ułatwienia czyszczenia zagrzewaczy soku surowego.

Podział wapna na dwie porcje proponowany też był w 1913 r. przez S t a ň e k'a z tem, że po dodaniu pierwszej porcji wapna sok ulegał

saturacji (do 0,06—0,10), poczem dopiero dodawano drugą porcję i saturowano powtórnie. Ilość wapna, dodawanego na pierwszej defekacji, nie była ściśle wyznaczona, miała ona wynościć od $^1/_2$ do $^1/_3$ ogólnej ilości, a więc ok. 0,6% *CaO*. Sposób wprowadzony był w pewnej liczbie czeskich cukrowni, podobno nie bez powodzenia technicznego.

Sposób Teatini'ego. W 1930 r. prof. D. Teatini wprowadził w świat pod szeroką nazwą „Nowego sposobu fabrykowania cukru" opracowany przezeń w cukrowni Hougaerde sposób wykonania defekacji, polegający na rozdzieleniu całej ilości *wapna* na *dwie porcje*, z których pierwsza mniejsza wynosić ma tyle, ile trzeba, ażeby nadać sokowi pewne *pH* w granicach 10—11 (które pr. Teatini uznał za odpowiadające „punktowi izoelektrycznemu" dla koloidów soku), przy którem to *pH* najlepiej mają się koagulować koloidy soku buraczanego; po wprowadzeniu tej porcji wapna dodaje się do soku pewną ilość *ciekłego* SO_2 (ok. 0,01 — 0,015%), a następnie główną ilość wapna, ok. 0,6—0,8%, tak iż ogólna ilość wapna wynosi ok. 1,0% na buraki. Sposób ten ma dawać lepsze cedzenie i lepiej oczyszczone soki, aniżeli „zwykła" defekacja przy użyciu 2% *CaO*.

Początkowo, w Hougaerde, Teatini stosował wstępną defekację na gorąco i dodawał wapno w postaci zdefekowanego soku; później zaaprobował także zimną defekację wstępną (w miernikach) i użycie mleka wapiennego. Dodawanie SO_2 po defekacji wstępnej, przytem koniecznie w postaci ciekłego SO_2, uważał prof. Teatini za integralną część swojego sposobu, potrzebną do otrzymania dobrego cedzenia i dobrej jakości soków; później, stopniowo, wycofywał się z tego stanowiska i uznał za główną rzecz w swoim sposobie defekację wstępną z osiągnięciem „optymalnego izoelektrycznego punktu", a siarkowanie za potrzebne tylko w pewnych przypadkach przy odmiennej jakości soków.

Ten, ogłoszony za nowy, sposób wykonania defekacji wzbudził powszechne zainteresowanie w świecie cukrowniczym i dał impuls do przeprowadzenia licznych badań nad różnemi sposobami wykonania defekacji, a nawet do opracowania pewnych innych metod defekacji, dążących do zmniejszenia ilości wapna i poprawienia jakości soków.

Byłem jednym z pierwszych, którzy, zapoznawszy się w Hougaerde z nowym sposobem, ocenili jego zalety i przeprowadzili odpowiednie próby laboratoryjne i fabryczne. Byłem też pierwszym, kto zwrócił uwagę, że sposób Teatini'ego idzie po linji wytkniętej przez Kowalskiego i Kozakowskiego, i wyraziłem przypuszczenie, że w sposobie tym główną rolę odgrywa należycie wykonana defekacja wstępna, a dodawanie SO_2 ma znaczenie drugorzędne.

Wkrótce ukazały się liczne publikacje i sprawozdania z doświadczeń, wykonanych w celu porównania „zwykłej" defekacji z defekacją, którą tu dalej dla krótkości będziemy nazywali „wstępną", a którą należy rozumieć jako poprzedzenie głównej defekacji defekacją wstępną. Główne z tych prac wykonane zostały: w Berlińskim Instytucie Cukrowniczym przez O. Spengler'a i współpracowników, w Praskim — przez J. Vondraka, w Brneńskim — przez Dědek'a i Vašatko, w Polskiem Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem przez K. Smoleńskiego i M. Werkenthin, w Belgijskiem Towarzystwie Cukrowni w Tirlemont przez Fr. Baerts'a i inn.

Prace te w dużej mierze wyjaśniły rolę i znaczenie defekacji wstępnej i sposobu jej wykonania. Dodawanie SO_2 zostało uznane za odgrywające podrzędną rolę (a przecież dość kosztowne) i w olbrzymiej wiekszości przypadków — za zbyteczne.

Przez ściślejsze badania Spengler'a, Vondraka i Baerts'a potwierdzone zostało, iż istnieje pewne *optymalne pH po wstępnej defekacji*, dające najlepsze strącenie koloidów i wogóle niecukrów, a przez to największą szybkość cedzenia i lepszą jakość soków. Większość autorów zgadza się, iż jest to *pH* ok. 11,0 (to *pH* powinien wykazać sok po zagrzaniu), odpowiadające lekkiemu zaniebieszczeniu papierka tymoloftaleinowego. Niedociągnięcie soku na defekacji wstępnej do tego *pH* lub jego przekroczenie daje gorsze wyniki. Smoleński uważa, iż istotnie złe skutki daje zbyt mała dawka wapna, poniżej *pH* = 9,5 — 10,0, pewne zaś przekroczenie *pH* nie czyni większej różnicy. Według badań tego autora, zgodnie z danemi Spengler'a, temu optymalnemu *pH* odpowiada alkaliczność ok. 0,06 — 0,08, t. j. taka, jaka uważana jest za prawidłową jako końcowa na I saturacji. Co do dawki wapna, jaka jest potrzebna dla osiągnięcia optymalnego *pH*, to dla polskich soków dyfuzyjnych (Bx — ok. 16 — 17, *Q* — ok. 91,0), według licznych prób fabrycznych i laboratoryjnych w przeciągu lat 5-ch przez nas wykonanych, dawka ta wynosi stale ok. 0,17—0,18 *g* *CaO* na 100 cm^3 soku.

Co dotyczy *temperatury soku na defekacji wstępnej*, to większość autorów (Vondrak, Smoleński, Baerts) znajduje, że najczęściej *gorąca* defekacja wstępna (w 80°) daje największą szybkość cedzenia; Spengler znajduje, iż częściej dobrą szybkość cedzenia daje zimna (w 40°) defekacja wstępna. Zależy to zapewne od różnej jakości buraków i soków. Według ostatnich prac Spengler'a lepsze cedzenie daje defekacja wstępna *gorąca* w przypadku przerobu buraków niedojrzałych lub długo (do marca — kwietnia) przechowywanych. Jakość soków zdaje się być zawsze znacznie lepszą przy zimnej defekacji wstępnej. Jeżeli defekacja wstępna wykonana została na zimno (40°), a główna ma być gorąca (80°), to dla osiągnięcia najlepszego skutku sok po defekacji wstępnej należy *zagrzać szybko* (nie dłużej niż 3—4 min.) [Spengler].

W tem miejscu należy zaznaczyć, iż wyższość defekacji wstępnej wyraża się wyraźnie głównie w przyśpieszeniu *szybkości cedzenia*, która (w doświadczeniach laboratoryjnych), przy użyciu tej samej ilości wapna, jest około dwóch razy większa. Co do jakości soków, to różnice są nieznaczne, ale jednak wyraźne: defekacja wstępna daje niższe *zabarwienie* (o ok. 20 — 30%), mniejszą nieco zawartość soli wapniowych i popiołu, a także nieco wyższy spółczynnik czystości (o ok. 0,1 — 0,2); większą różnicę jakości znajduje się między zwykłą a wstępną defekacją przy użyciu mniejszej dawki wapna (np. 1,0); przy dużej dawce (np. 2,4%) różnice w jakości soków są mniejsze.

Co dotyczy wykonania defekacji wstępnej *mlekiem wapiennem czy sokiem zdefekowanym*, to w sprawie tej nie widać wyraźnej opinji. W praktyce prościej jest używać mleka wapiennego, szczególniej jeżeli defekuje się w miernikach. Dla dokładnego odmierzania mleka należy używać wąskie a wysokie mierniczki mleka; mierniki soku — zaopatrzyć w mieszadła.

3. **Sposób dodawania mleka wapiennego do soku. „Stopniowa" defekacja Dědek'a. „Powolna" defekacja.** Już dawniej zwrócono w praktyce uwagę, iż nie jest rzeczą obojętną, w jaki sposób dodawane jest mleko wapienne do soku: czy na początku nabierania czy dopiero w końcu, czy raptownie czy też w nieco wolniejszem tempie. Powolniejsze dodawanie mleka po uprzedniem nabraniu soku dawało zwykle lepszą szybkość cedzenia.

Jednakże te spostrzeżenia mało komu były znane i nie doprowadziły do uogólnienia i wytknięcia prawidłowego sposobu dodawania wapna. Wprowadzenie „defekacji“ wstępnej, zrozumienie roli, jaką odgrywa strącenie koloidów przy pewnem *pH,* wyznaczyło sposób *dodawania wapna na defekacji wstępnej.* Według wskazówek S p e n g l e r a z jednej strony, a S m o l e ń s k i e g o—z drugiej, mleko wapienne przy wykonaniu defekacji wstępnej należy dodawać po uprzedniem nabraniu całej lub prawie całej ilości soku, nie nazbyt szybko i dostatecznie energicznie mieszając sok, t. j. dodawać w taki sposób, ażeby żadna część soku nie doszła do alkaliczności znacznie przekraczającej *pH* ok, 11,0.

D ě d e k i V a š a t k o, wychodząc z doświadczeń swych nad działaniem różnych dawek wapna na defekacji wstępnej, doszli do przekonania, zgodnego z opinją innych badaczy, że istnieje kilka punktów, kilka *pH,* przy których ulegają najlepszej koagulacji poszczególne koloidy, z tych jeden punkt (*pH* ok. 9,8) poniżej *pH* = 11,0, a inny — może powyżej tego *pH.* Wychodząc z tego przekonania, opracowali sposób wykonania defekacji, polegający na tem, iż część wapna, przewyższająca mniej więcej dwukrotnie ilość, potrzebną do wykonania defekacji wstępnej, a więc ok. 0,35$^0/_0$, dodaje się do soku bardzo powoli, np. w przeciągu 20 — 30 min., poczem resztę wapna dodaje się odrazu w zwykły sposób. W ten sposób użyta pierwsza porcja wapna daje powolne, stopniowe alkalizowanie soku, który powoli przechodzi przez wszystkie *pH,* od ok. 6,5 aż do ok. 12,0. Pierwszą porcję wapna dodaje się w „optymalnej” temperaturze, którą najczęściej ma być temperatura 50^0, główną—po uprzedniem zagrzaniu soku do 80^0. Sposób ten, wprowadzony od kilku lat w wielu cukrowniach pod nazwą *„stopniowej defekacji”*, daje według jednozgodnych opinij dobre wyniki: bardzo znaczne przyśpieszenie cedzenia, większe, aniżeli zwykła defekacja wstępna, i dobrze oczyszczone soki. Obszerne studjum nad tym sposobem roboty wykonał — B a e r t s, który uznał ten sposób, na zasadzie laboratoryjnych badań i praktyki fabrycznej za najlepszy w dzisiejszym stanie rzeczy sposób wykonania defekacji.

K. S m o l e ń s k i, wychodząc ze znanych mu a zacytowanych wyżej spostrzeżeń fabrycznych, przeprowadził przed kilku laty ściślejsze doświadczenia nad wpływem *sposobu dodawania mleka wapiennego do soku.* Już wstępne doświadczenia przekonały nas, że dodawanie mleka do soku daje znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli odwrotnie — dodawanie soku do mleka; potwierdziło to słuszność dawnych spostrzeżeń fabrycznych i poczynionych z nich wniosków. Doświadczenia dalsze, w których dodawano, z jednej strony, mleko do soku odrazu i energicznie mieszano sok (*„momentalna defekacja”*), z drugiej—zaś dodawano mleko powoli, w przeciągu 5 min. (*„powolna defekacja“)* i również *energicznie mieszano,* wskazały, że „powolna” defekacja, przy której sok stopniowo zwiększa swoją alkaliczność, daje znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli „momentalna”, i soki otrzymuje się lepsze.

Z licznych doświadczeń porównawczych podajemy, że szybkość cedzenia przy tej samej dawce wapna (1,5%) i t. p. była dla defekacji „powolnej” (w 1933/34 r.) dwa razy większa, aniżeli dla zwykłej („momentalnej”), i nieco większa, aniżeli dla defekacji „wstępnej”. W 1934/35 r. otrzymaliśmy jeszcze większą przewagę po stronie defekacji „powolnej”: szybkość 3 — 4 razy większą aniżeli przy zwykłej defekacji i o ok. 30% większą, aniżeli dla defekacji wstępnej. Skład soków był lepszy, aniżeli dla defekacji zwykłej, a taki sam, jak dla defekacji wstępnej. Przy *gorącej* (80^0) *defekacji powolnej* znaleźliśmy przeciętny skład soków gęstych:

	Q	Zabarw.	CaO	Pop.	N ogólny
Defekacja *„powolna“*	95,6	11,6	60	1,147	0,302
Defekacja *„zwykła“*	95,4	14,0	70	1,262	0,320

Równolegle, ale na innych lepszych sokach wykonane, doświadczenia z defekacją wstępną gorącą dały:

Defekacja *wstępna*	95,9	11,4	36	1,118	0,282
Defekacja *zwykła*	95,8	13 3	45	1,253	0,300

Przytoczone doświadczenia dotyczą *gorącej* defekacji, powolnej i wstępnej. Zarówno w doświadczeniach naszych 33/34 r. i 34/35 znaleźliśmy, iż gorąca defekacja wstępna daje znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli zimna; jakość soków natomiast jest nieco lepsza przy zimnej defekacji wstępnej. Podobne rezultaty znaleziono przy porównaniu zimnej i gorącej defekacji *„powolnej“*.

Z doświadczeń naszych wynika, że „powolna“ defekacja daje bardzo dobre wyniki, nieco nawet lepsze, aniżeli defekacja wstępna, a jest przecież w naszej interpretacji, znacznie prostsza. Powtarzamy, że: nie dzielimy wapna na porcje, lecz całą ilość wapna (np. 1,5%) dodajemy powoli, w przeciągu 5 min. (lub więcej), do soku, uprzednio nabranego do defekatora, stosując przy tem *energiczne mieszanie.* Sposób ten, którego nie uważamy ani za swoją ani za niczyją własność i oddajemy do ogólnego wypróbowania, przeznaczony jest głównie do wykonania, jako defekacja gorąca, dająca dla polskich soków (a zdaje się, że najczęściej i w innych krajach) największą szybkość cedzenia. Wprowadzenie tego sposobu nie wymaga żadnych zmian w urządzeniach fabrycznych, oprócz zwężenia wylotów rur doprowadzających mleko wapienne do defekatorów. Może, oczywiście, znaleźć też zastosowanie powolna defekacja zimna (dająca nieco lepszą jakość soków), wymagająca jednak odpowiedniego przestawienia defekatorów, które należy umieścić zaraz po miernikach, przed zagrzewaczami szybkoprądowemi.

4. Zawracanie soku I saturacji do soku dyfuzyjnego (sposób Troye'go) W ostatnich latach przez Spengler'a i inn. został dokładniej zbadany sposób, polegający na dodaniu do soku dyfuzyjnego przed właściwą defekacją pewnej ilości soku I saturacji, niecedzonego. Sposób ten, zaproponowany po raz pierwszy już dawno przez Pšeničkę, a następnie modyfikowany przez innych (Troyé), wypróbowany został w wielu fabrykach i dawał dobre skutki przy użyciu znaczniejszej ilości soku saturacyjnego (powyżej 50%). Według badań Spengler'a sposób daje szczególnie dobry skutek, jeżeli zawraca się ok. 100% soku saturacyjnego; otrzymuje się wtedy alkaliczność ok. 0,025 i *pH* = ok. 9,8; sposób ten daje znaczną poprawę szybkości cedzenia i pewną poprawę jakości soków, ale mniejszą aniżeli defekacja wstępna. Podobne wyniki daje sposób roboty, przy którym po dodaniu do soku pierwszej połowy wapna sok saturuje się aż do *pH* ok. 9,8, czyli *przesaturowuje* się, następnie — dodaje się drugą połowę wapna i saturuje normalnie do *pH* ok. 11,0. Z badań tych można wyprowadzić wniosek, że przy *pH* ok. 9,6—9,8 następuje koagulacja pewnych koloidów, ulegających stabilizacji. Bardzo dobry skutek ma dawać uzupełnienie sposobu Troye'go właściwą defekacją wstępną, t. j. doprowadzenie soku do *pH* ok. 11,0; daje to rodzaj defekacji stopniowej.

5) Temperatura defekacji. Normalnie, dotychczas, stosowana była temperatura ok. 80°. Wprowadzenie defekacji wstępnej dało asumpt do badań nad wpływem temperatury *defekacji* wstępnej, a także i *głównej*, na szybkość cedzenia i jakość soków. Doświadczenia, wykonane przez różnych badaczy, prowadzą dość jednolicie do następujących wniosków.

Najszybsze cedzenie daje prawie zawsze gorąca defekacja wstępna (80°) (także „stopniowa“ i „powolna“), której — z natury rzeczy — towarzyszy gorąca główna defekacja; jakość soków natomiast nieco lepszą (zresztą nieznacznie) daje zimna defekacja wstępna. To samo dotyczy także defekacji głównej, poprzedzonej czy nie defekacją wstępną: zimna defekacja daje gorsze cedzenie, ale lepszą nieco jakość soków.

Warto zauważyć, że przy defekacji zimnej (40°) rozpuszcza się w soku znacznie więcej wapna, bo ok. 1,0 *g* w 100 cm^3, aniżeli przy gorącej w 80° (0,20 — 0,30 *g* CaO).

6) **Czas trwania defekacji** (głównej) powszechnie przyjęty jest ok. 10 min. Nie mamy dotychczas przekonywujących dowodów, ażeby skrócenie czy przedłużenie tego czasu dawało wyraźne korzyści. Defekacja wstępna wykonywana jest zwykle, jako krótkotrwała: przy gorącej w defekatorach ok. 1 *m* — 2 *m*, przy zimnej w miernikach - działanie wstępnej dawki trwa przez czas spompowania miernika i zagrzania soku. Przy defekacji „stopniowej“ Dědek'a działanie pierwszej dawki (ściślej, ilości wapna stopniowo wzrastającej do 0,35%) trwa ok. 25 min. w 50°, poczem — działanie całej ilości wapna w 80° jeszcze 10 min. Stopniowa defekacja Dědek'a, wykonana całkowicie na gorąco, w 80° (trwająca wtedy w sumie ok. 30 min.) daje, według Baerts'a, gorsze wyniki, prawdopodobnie wskutek długiego działania wapna w wysokiej temperaturze.

Defekacja „powolna“ trwa: 5 min. stopniowego dodawania wapna + 5 min. głównej defekacji, razem 10 min., jak zwykle.

7) **Sposób i energja mieszania soku z wapnem,** na które dotychczas przeważnie mało zwracano uwagi w cukrowniach (za wyjątkiem cukrowni, stosujących suche wapno),—są też czynnikiem, od którego w pewnej mierze zależą wyniki defekacji.

Większość cukrowni, przynajmniej polskich, stosuje w defekatorach proste mieszadła łopatkowe (3—4 piętra łopatek), a w celu uniknięcia ruchu obrotowego całej masy cieczy i w celu wywołania wirów, sprzyjających lepszemu wymieszaniu, ustawia się między ruchomemi łopatkami nieruchome skrzydła, przymocowane do ścian defekatora. Mieszadłom tym nadaje się ok. 15 — 20 obrotów na minutę. Osiągnięta w ten sposób energja mieszania jest względnie słaba. Nieznaczna tylko liczba cukrowni używa energicznie działających szybkoobrotowych mieszadeł: propellerowych, śrubowych (ślimakowych), turbinowych (np. stosowane w Polsce mieszadła t. zw. Furowicza) i inn., w których wytwarzana jest silna cyrkulacja cieczy z dołu do góry i odwrotnie. W świetle nowych poglądów na dodatni skutek przejścia soku przez pewne jedno *pH* (czyli przez pewną wstępną dawkę wapna) czy też przez pewne (liczniejsze) *pH* (stopniowa czy powolna defekacja), a także w myśl ogólnej zasady technologicznej, według której procesy, zachodzące w układzie wielofazowym, zostają przyśpieszone przez energiczne mieszanie,—doradzać można, jak sądzę, wszystkim cukrowniom, ażeby przeszły na bardziej energiczne mieszanie soku z wapnem. Zdaje mi się, że niema potrzeby ustawiania mieszadeł specjalnych typów (propellerowych, turbinowych); wystarczy nadanie dzisiejszym mieszadłom łopatkowym zwiększonej liczby obrotów, np. 40 obrotów na minutę. Dla otrzymania silniejszej cyrkulacji w kierunku pionowym można przytem łopatkom górnym (w części bliższej obwodu) nadać pewne słabe pochylenie, tak iżby sok był przez nie popychany do dołu, a dolnym — odwrotne, iżby pędziły sok ku górze, środkowe zaś łopatki zostawić bez

nachylenia. Mleko wapienne, zamiast lać je wprost na powierzchnię płynu, lepiej doprowadzać (rurą) na pewnej głębokości poniżej poziomu soku. Sprawa racjonalnej konstrukcji mieszadeł w defekatorach zasługuje na dalsze studja.

8) **Defekacja ciągła.** W miarę wprowadzania ciągłej saturacji coraz to większa liczba cukrowni przechodzi też na ciągłą defekację. Niema dotychczas jednolitych poglądów na aparaturę do wykonania tego procesu. W cukrowniach polskich znajdujemy albo pojedyńczy defekator, podzielony na dwie komory, o dość znacznej pojemności, zaopatrzone w energicznie działające mieszadła (turbinowe), albo — najczęściej — kilka naczyń (zwykle trzy) ze zwykłemi mieszadłami, przez które sok przechodzi kolejno. Naczynia należy łączyć w ten sposób, iżby sok wychodził z poprzedniego górą (przelewem) i wchodził do następnego dołem. Robotę prowadzi się w ten sposób, iż sok — przy normalnej fabrykacji — idzie w sposób prawie całkowicie ciągły, a mleko wapienne dodaje się perjodycznie, w momencie rozpoczęcia spuszczania nowego miernika soku dyfuzyjnego. Należy polecać powolne dopuszczanie mleka, zbliżone do ciągłego.

Wykonanie defekacji wstępnej wymaga doprowadzania do pierwszego defekatora (w sposób możliwie ciągły) odpowiedniej dawki wapna (ok. 0,2%), a reszty — do drugiego naczynia. Chcąc zbliżyć się przy ciągłem wykonaniu defekacji do defekacji „stopniowej", należy wapno dodawać porcjami, do 3-ch naczyń pokolei, do dwóch pierwszych w sumie ok. 0,3%, do trzeciego resztę; w tym przypadku lepiej jest dodać czwarte naczynie.

Defekacja ciągła, szczególniej z rozdzieleniem wapna na kilka porcyj, pozostawiona na opiece robotnika, zwykle szwankuje, sok wychodzi z kotłów to z mniejszą, to z większą dawką wapna. Instalacje do wykonania defekacji ciągłej, a nawet i perjodycznej, wymagają *całkowitego zautomatyzowania* roboty i kontroli. Jest to jedno z ważniejszych, według mnie, zagadnień technologicznych w zakresie oczyszczania soków. Większość niepowodzeń na stacji oczyszczania soków wynika nie tyle z użycia złej metody postępowania, ile z błędów, popełnianych w wykonaniu!

9) **Sucha defekacja.** Mówiliśmy dotychczas wyłącznie o mokrej defekacji mlekiem wapiennem. Defekacja sucha stosowana jest zawsze jeszcze w pewnej liczbie cukrowni, zwłaszcza niemieckich. Toczący się przed laty spór o to, który z tych sposobów wykonania defekacji jest lepszy, t.j. który daje lepsze soki, został przed wojną rozstrzygnięty w ten sposób, że obydwa sposoby dają ten sam skutek, o ile sucha defekacja wykonana jest prawidłowo, z uniknięciem miejscowego przegrzania soku. Przed kilku laty Spengler, i niezależnie od niego Smoleński, wykonali porównawcze doświadczenia, z których wypadło, że prawidłowo wykonana defekacja sucha daje znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli zwykła mokra, a także nieco lepszą jakość soków; można to było wytłumaczyć w ten sposób, że przy suchej defekacji lasowanie się wapna i rozpuszczanie w soku następuje stopniowo, przez co sok, po drodze, przechodzi przez pH potrzebne do optymalnego strącenia koloidów. Bezpośrednie oznaczenia wykazały, że sok osiąga $pH = 11,0$, dopiero po 2,5—5,0 min. Pewien wpływ na wyniki defekacji (i saturacji) mógł także okazać ten fakt, że przy suchej defekacji rozpuszcza się więcej wapna, aniżeli przy mokrej (w naszych doświadczeniach ok. 0,38 zamiast 0,22). Powtórzenie tych samych doświadczeń w 1933/34 r. dało jednak inne wyniki: sok po defekacji suchej cedził się nie o wiele lepiej, niż po mokrej, a znacznie gorzej, niż po defekacji wstęp-

nej; dotyczy to i jakości soku; jeżeli natomiast poprzedzić było defekację suchą — (mokrą) defekacją wstępną, otrzymywano tak samo dobrą szybkość cedzenia i jakość soków, jak po defekacji wstępnej z główną mokrą. Doświadczenia te, jak i pewne inne, pouczają nas, że w poszczególnych latach pewne właściwości soków mogą wpływać na wyniki defekacji, zacierając lub odwracając nawet różnice między poszczególnemi sposobami.

10. Użycie innych odczynników, poprzedzające lub towarzyszące właściwej defekacji wapnem. *Siarkowanie soku dyfuzyjnego.* W celu lepszego skoagulowania koloidów, przed dodaniem wapna, proponowano już dawniej różne odczynniki, a przedewszystkiem siarkowanie soku, aż do pewnej kwasowości, praktykowane w różnym czasie w pewnych fabrykach, szczególniej francuskich. Ostatnie wydanie tej starej idei odnajdujemy w sposobie oczyszczania soków, opracowanym przez Ukraiński Instytut Cukrowniczy. Według tego sposobu sok dyfuzyjny poddany zostaje siarkowaniu aż do *pH* ok. 5,0 poczem następuje defekacja wstępna (ok. 0,2% CaO) i główna. W tym sposobie mamy więc próbę urzeczywistnienia podwójnej koagulacji koloidów: pierwszej—w kwaśnem środowisku, drugiej—w alkalicznem. Istotną jest, zapewne, w tym sposobie defekacja wstępna, czy zaś uprzednie siarkowanie przynosi jaką korzyść (teoretycznie jest to możliwe) czy też nie, trudno orzec, ponieważ sposób ten poza Rosją nie był nigdzie badany. Siarkowanie soku do $pH = 5{,}0$, nie wystarcza zresztą do należytej koagulacji koloidów, wymagającej *pH* ok. 3,0; ogrzewanie soku dyfuzyjnego o *pH* poniżej 5,0 a nawet $= 5{,}0$, jest niebezpieczne ze względu na inwersję.

Sole glinowe, wodorotlenek glinu. Dodawanie do soku przed nawapnianiem soli glinowych, np. siarczanu glinu (sposób Lehmkühl'a), w celu lepszej koagulacji koloidów, wypróbowane było jeszcze przed wojną. Wiadomo też było, że wodorotlenek glinowy, $Al(OH)_3$, daje wysoki efekt strącania pewnych niecukrów, wyższy aniżeli wapno (Lippmann). Jednakże względnie wysoka cena preparatów glinowych, trudności, powstające przy odcedzaniu osadów, strąconych temi preparatami, zarastanie wyparki i t. p. przeszkodziły wprowadzeniu ich do praktyki.

W świetle współczesnej wiedzy o koagulacji koloidów, jony $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, jako trójwartościowe i silniej adsorbowane, aniżeli dwuwartościowe jony $Ca^{\cdot\cdot}$, winny być dobremi koagulatorami.

W C. L. C. przed 10 laty, pracując nad koagulacją koloidów soku buraczanego, przekonaliśmy się, że *siarczan glinowy* rzeczywiście znakomicie koaguluje koloidy soku, ale dopiero użyty w takiej ilości, że *pH* soku spada do ok. 3,5. Bardzo dobrze, jak się okazało, koaguluje i strąca koloidy *wodorotlenek glinowy*, użyty w postaci pasty; otrzymany strąt odcedza się dość łatwo. Wypróbowaliśmy też wtedy koagulujące działanie koloidalnego roztworu *wodorotlenku żelazowego.* Wychodziliśmy przytem z teoretycznego założenia, według którego jeden koloid może być strącony przez drugi, jeżeli posiadają one odwrotne ładunki: koloidy soku posiadają przeważnie ujemne ładunki, $Fe(OH)_3$ — dodatnie. Osiągnęliśmy, przy użyciu odpowiedniej dawki, dobrą koagulację i cedzenie, przyczem *pH* soku wynosiło 5,5—6,0. Znaleźliśmy więc sposób koagulowania koloidów w środowisku prawie obojętnem. Do dalszych studjów w tym kierunku mamy zamiar powrócić w przyszłości.

W ostatnich latach sprawa stosowania preparatów glinowych weszła znów na widownię. We Francji Zamaron wprowadza sposób oczyszczania soków, polegający na dodaniu do soku ok. 0,2% CaO i pewnej ilości strąconego koloidalnego $Al(OH)_3$ [„*Gelzamu*"], zagrzaniu soku do 85°, odce-

dzeniu, powtórnej defekacji ok. 0,6% *CaO* i saturacji do 0,02 alkaliczności. Według samego wynalazcy sposób daje bardzo dobre wyniki. Wobec braku porównawczych badań, wykonanych z innej strony, nie wiadomo, czy sposób ten daje coś więcej ponad to, co można uzyskać przez prawidłowo wykonaną defekację wstępną.

Notuję też, według artykułów Prinsen-Geerligs'a i Saillard'a, próby, wykonane w cukrowniach francuskich, z dodawaniem do soku, razem z pierwszą porcją wapna, preparatu glinowego, pod nazwą „Salfosol". Jest to uprzednio strącony $Al(OH)_3$, który zostaje do pewnego stopnia „speptyzowany" zapomocą SO_2, poczem dodaje się jeszcze pewną ilość formaliny (wodnego roztworu aldehydu mrówkowego). Preparat ten może teoretycznie dawać pewien dodatkowy efekt, oprócz działania $Al(OH)_3$: SO_2 posiada pewną wartość antyseptyczną, odbarwiającą i zabezpieczającą od ciemnienia, aldehyd mrówkowy — zdolność antyseptyczną i koagulującą. Wobec braku ściślejszych danych nic więcej o sposobie tym powiedzieć nie możemy.

IX. Wykonanie saturacji.

Sprawę tę mogę załatwić zupełnie krótko, albowiem lata powojenne niewiele tu nowego wniosły do praktyki cukrowniczej.

Większość cukrowni zawsze jeszcze stosuje *saturację perjodyczną*, ale coraz to większa liczba fabryk przechodzi na saturację ciągłą, znaną zresztą dobrze w praktyce przedwojennej.

Dzięki pracom Staňek'a i inn. zwraca się dziś większą, niż dawniej, uwagę na *szybkość saturacji*, której czas np. w cukrowniach polskich wynosi 4—8 min. Według prac Staňek'a, a także obszernych naszych badań (nieogłoszonych jeszcze drukiem) szybkość saturacji, oprócz sprawności pompy gazowej i konstrukcji barbotera, zależy głównie: od stężenia CO_2 w gazie, do którego jest mniej więcej proporcjonalna, od temperatury saturacji (wzrasta ze wzrostem temperatury), od wysokości warstwy soku, od energji mieszania i t. d.

Cukrownie polskie w ostatnich latach podwyższyły *warstwę soku* w saturatorach (która przed wojną wynosiła zwykle 1,5 *m*) do 2,5 a nawet do 3,0 *m*, przez co osiągnęły lepsze wyzyskanie gazu i przyśpieszenie saturacji. *Mieszanie soku* w saturatorach, stosowane w części cukrowni polskich, również przyśpiesza saturację, a i z innych względów może być pożyteczne. Zimna defekacja, a także sucha defekacja przyśpieszają nieco szybkość saturacji. Czas trwania saturacji jest, oczywiście, proporcjonalny do ilości użytego wapna, i przy użyciu np. 1,0% *CaO* może być skrócony do 3—4 min.

Spory przedwojenne o zaletach i wadach *saturacji ciągłej* w ostatnich latach naogół zamilkły. Saturacja ciągła została uznana za lepszą lub przynajmniej równowartościową pod względem technologicznym z perjodyczną, oczywiście pod warunkiem, że jest prawidłowo urządzona i prowadzona. W cukrowniach polskich najbardziej rozpowszechniona jest saturacja ciągła w dwóch kotłach: w pierwszym (zwykle większym) proces prowadzony jest we współprądzie między gazem i sokiem (uniknięcie pienienia się), w drugim — w przeciwprądzie. Utrzymywanie prawidłowej alkaliczności końcowej jest tem łatwiejsze, im równiej nawapniany jest sok i im równiejsza jest zawartość CO_2 w gazie. W sprawie tej bardzo pomocne mogą być samoczynne przyrządy, ustawione na odpływie soku, stale w każdym momencie wskazujące alkaliczność, której miarą może być albo *pH*, albo—z nieco

mniejszą dokładnością, ze względu na zmienną zawartość soli w soku — przewodnictwo elektryczne. Przyrządy ostatniego typu są już od paru lat budowane i stosowane w praktyce; w Polsce aparaty takie skonstruowane zostały przez p. inż. St. Śliwińskiego, kierownika wydziału elektrycznego I. P. C.

Ciekawym jest pomysł p. Fr. Blanke'go, wprowadzony w paru cukrowniach niemieckich, *saturacji ciągłej w rurze* (wysokości ok. 12 *m*); saturacja następuje tu prawie momentalnie, w ciągu 1—2 min., a stopień wyzyskania gazu jest bardzo wysoki, prawie 100%-owy. Alkaliczność regulowana jest samoczynnie na zasadzie przewodnictwa elektrycznego.

Wężownice i t. p., do zagrzewania soku w samych kotłach saturacyjnych, zostały powszechnie wyrzucone i zastąpione przez ogrzewacze szybkoprądowe, ustawione przed błotniarkami.

X. Wykonanie cedzenia.

I w tej sprawie lata powojenne niewiele dorzuciły nowego w praktyce cukrowniczej. Olbrzymia większość europejskich cukrowni buraczanych zachowała *błotniarki ramowe*, zwiększając tylko powierzchnię ram (aż do 1,0 *m* × 1,0 *m*) i liczbę ram. Grubość ram waha się od 25—50 *mm*; w tej dość ważnej sprawie brakuje ustalonego poglądu. *Powierzchnia cedząca*, wraz z postępem oczyszczania soków, uległa zmniejszeniu i wynosi np. w cukrowniach polskich, jak już mówiłem, przeciętnie ok. 40 m^2 na 1000 *q* przerobu dobowego, a w poszczególnych cukrowniach nawet 30 — 35 m^2. Do tłoczenia soku na błotniarki coraz częściej używane są *pompy centrofugalne*; w praktyce nie zauważono z tej racji szkodliwego wpływu na szybkość cedzenia. Sok idący na błotniarki, zagrzewany jest do 90°—94°. W celu prawidłowego nabijania poszczególnych błotniarek dobrze jest ustawić dokładne *manometry* na komunikacji sokowej każdej błotniarki, między wentylem sokowym, a ramami; same wentyle należałoby ustawiać bardziej precyzyjne.

Przemywanie błota zawsze jeszcze wykonywane bywa dwiema metodami: woda przemywająca idzie albo, jak dawniej, przez całą grubość plastra błota, specjalną komunikacją wodną, albo idzie tą samą drogą, jaką szedł sok (dawna propozycja Abrahama), przyczem ramy są wtedy zwykle grubsze (45 *mm* zamiast 25 — 35 *mm*). Według opinji naszej, zgodnej z doświadczeniami Staňek'a, szybkość i dokładność przemycia, przy użyciu małej ilości wody, zależy głównie od dokładności nabicia ramy, na co w praktyce niezawsze zwracana jest należyta uwaga. Staňek, w celu ułatwienia nabijania ram, wprowadza t. zw. plombowanie błota, stosując do tego celu gęstą zawiesinę błota z wodą. Zdaje się nam, że przy prawidłowej robocie błotniarek, można się obejść bez plombowania, wymagającego dodatkowej instalacji i t. d. W cukrowniach polskich wysładzanie trwa 10 — 15 min., z pozostawieniem w błocie ok. 1% cukru.

Po błotniarkach I większość cukrowni ustawia *cedzidła mechaniczne*. Układ taki, pomimo że pociąga on za sobą pewne koszty, należy uznać za wysoce pożyteczny, jako stale zabezpieczający sok, idący na II saturację, od zawiesiny błota. Błoto to, trafiając na II saturację, choćby w niewielkiej ilości, ulega tam przesaturowaniu i sprawia znaczne pociemnienie soku. Przekonałem się o tem, między innemi, na własnej skórze, kiedy puszczając w ruch po raz pierwszy cukrownię doświadczalną, zaniedbałem dodatkowego cedzenia soku po I błotniarkach. W sprawie tej wykonano też w ostat-

nich latach przekonywujące badania w Czechosłowacji (V o n d r a k), w Niemczech (S p e n g l e r) i w Rosji.

XI. II saturacja.

Po cedzidłach mechanicznych sok, ewentualnie zagrzany do ok. 95°, idzie na II saturację, na której odsaturowany zostaje do wyznaczonej przez laboratorjum (np. według wskazówek S p e n g l e r' a) prawidłowej *alkaliczności końcowej*, w cukrowniach polskich zwykle ok. 0,01 (papierki z czerwienią krezolową). Tak pracuje większość cukrowni polskich. Pewne cukrownie pracują z *trzema saturacjami;* wtedy saturacja III jest zwykle *siarkowa*, od alkaliczności ok. 0,02 — 0,03 do 0,01—0,005. Znaczna część cukrowni polskich, fabrykujących konsumcyjny kryształ biały, dodaje do soku na II saturacji *klarówkę* z żółtych mączek i wtedy nawapnia sok ok. 0,2% *CaO*, co należy uważać za bardzo przyczyniające się do oczyszczenia dodanej klarówki. W ostatnich latach część cukrowni polskich zainstalowała oddzielne stacje, na których oczyszcza się klarówkę, według opracowanej przeze mnie prostej metody: do klarówki, w 80° — 90°, dodaje się, w postaci mleka wapiennego, 1,5% *CaO*, licząc na mączkę, i saturuje się CO_2 (ewentualnie frakcyjnie) do 0,02 — 0,03, poczem wykańcza się saturację SO_2 (do 0,01), zagrzewa do 90° i cedzi przez błotniarki, a następnie przez cedzidła mechaniczne. Otrzymuje się całkowite usunięcie mętów, wysokie odbarwienie (60%), podwyższenie napięcia powierzchniowego oraz poprawę spółczynnika czystości (0,1 — 0,2).

Po II saturacji odcedza się sok w błotniarkach, a następnie w cedzidłach mechanicznych, poczem — w cukrowniach polskich — sok poddawany jest *„przekipianiu"*, t. j. kilkuminutowemu gotowaniu pod zwykłem ciśnieniem, w specjalnych „przekipiaczach", które w pewnych cukrowniach poprzedzone są zagrzaniem soku w zamkniętych szybkoprądowych ogrzewaczach do 105° — 110°. Następuje powtórne cedzenie w cedzidłach, mechanicznych i tłoczenie *gotowego soku rzadkiego*, poprzez zagrzewacz do wyparki.

XII. Siarkowanie soku. Inne metody dodatkowego oczyszczania soku rzadkiego.

Siarkowanie. Z licznych prac, wykonanych w latach powojennych, wyprowadza się wniosek, że większą korzyść osiąga się z siarkowania soku rzadkiego, aniżeli gęstego. Jest to, prawdopodobnie, słuszne, z tem jednak zastrzeżeniem, iżby soki, idące na wyparkę, nie zawierały lub zawierały znikomą tylko ilość siarczynu wapniowego, który powoduje przykre zarastanie pierwszych działów wyparki. Ażeby osiągnąć taką prawidłową robotę, licząc się z tem, że siarczyn wapniowy jest lepiej rozpuszczalny w soku, aniżeli węglan, należy: albo siarkować soki na III saturacji, przyczem na saturacji II *CaO* winno być usunięte prawie do końca (optymalna alkaliczność końcowa), albo — według W e i s b e r g'a — zacząć II saturację od siarkowania, a zakończyć dwutlenkiem węgla; strącający się $CaCO_3$ ma adsorbować z roztworu $CaSO_3$. Z tych dwóch metod, teoretycznie lepszą wydaje mi się pierwsza, przy której na wyparkę idą soki zawierające siarczyny alkaljów, zabezpieczające s k od ciemnienia w wyparce.

W Polsce większość cukrowni stosuje siarkowanie soku półgęstego (lub nawet gęstego), co ma też swoje dobre strony, albowiem — przy prawidłowem wykończeniu — daje w sokach gęstych pewną zawartość siar-

czynów alkalicznych, chroniących sok od ciemnienia w czasie długotrwałego gotowania.

Wysoki efekt odbarwienia soków osiągnąć można przez stosowanie *hydrosulfitów* (np. „Blankitu"). W Polsce hydrosulfity znajdują zastosowanie przy gotowaniu cukrzyc I rzutu na cukier biały; dodaje się je wprost do warnika. np. przed zawiązaniem kryształu. Można je też polecać do odbarwiania klarówek z żółtych mączek.

Sodowanie soków, czyli gotowanie soków z sodą, ma na celu zamienić zawarte w sokach sole wapniowe na sole sodowe przez reakcję podwójnej wymiany z sodą, przyczem strąca się $CaCO_3$. Soduje się albo soki rzadkie, w celu zaoszczędzenia wyparki przed zarastaniem solami wapniowemi, albo soki półgęste czy gęste. Soda musi być użyta w nadmiarze.

Zamiast sodowania soków oczyszczonych lepiej jest, jak już o tem mówiliśmy, zapobiegać zgóry tworzeniu się soli wapniowych przez dodawanie, w razie potrzeby, sody do soku przed I saturacją (do soku surowego lub na defekacji).

W celu odbarwienia soków i usunięcia koloidów pożyteczne jest cedzenie soków przez *węgiel aktywowany*. W tej ważnej sprawie, która winnaby stanowić jeden z centralnych punktów następnego Kongresu, pozwolę sobie powiedzieć tylko tyle, że ze względu na wysoką cenę węgli należy je używać wtedy dopiero, kiedy inne prostsze i tańsze środki zrobiły już swoje. Byłoby błędem np. oszczędzać na ilości wapna, użytego na defekacji, z tem iżby niedostateczne oczyszczenie soków poprawiać węglem. Niewłaściwem też byłoby cedzenie przez węgiel soków mętnych. Do *odmęcania* soków, oprócz dobrych zwykłych cedzideł tkaninowych, pracujących pod niskiem ciśnieniem, polecać można cedzenie przez azbest, przez celulozę, przez oczyszczoną ziemię okrzemkową (celity, np. „hyflo"), przez zmielony zwykły węgiel drzewny (ewentualnie uprzednio przemyty) i t. p.

W oczyszczonym soku rzadkim pozostaje w postaci soli kwasów organicznych prawie cała ilość jonów $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$, jaka była zawarta w soku dyfuzyjnym. Jeszcze przed 30 laty zaproponowane było i wypróbowane dodatkowe oczyszczanie soku zapomocą naturalnych lub sztucznych uwodnionych podwójnych gliniano-krzemianów, zwanych „*zeolitami*", o ogólnym wzorze: $m\ Al_2O_3.\ n.\ SiO_2.\ x\ MeO.\ pH_2O$. MeO jest to tlenek tego czy innego metalu (np. CaO), którego katjon (np. $Ca^{\cdot\cdot}$) zdolny jest do wymiany przy zetknięciu się z roztworem soli innego katjonu (np. $K^{\cdot}$). Claassen zbadał (1907) oczyszczanie soków zeolitem wapniowym, który dawał zamianę w soku soli potasowych na sole wapniowe; soki w ten sposób oczyszczone były gorsze od pierwotnych. Obecnie we Francji pp. Austerweil i Jeanprost przeprowadzają próby zastosowania *zeolitu amonowego* t. j. zamiany soli potasowysh na amonowe. Dla braku doświadczenia, nie wiemy, czy zamiana ta przyniesie jakie korzyści (zmniejszenie ilości melasu?) czy też nie. Obawiamy się tylko, że soki i produkty, zawierające sole amonowe słabych kwasów organicznych, będą łatwo traciły alkaliczność w wyparce i warnikach.

XIII. Ocena stopnia oczyszczenia soku.

O stopniu oczyszczenia soku sądzimy z porównania analiz soku dyfuzyjnego i soku rzadkiego (ewentualnie — gęstego). Stosując znane proste wzory, według spółczynników czystości soku surowego i oczyszczonego,

obliczamy t. zw. *efekt oczyszczania*, jako procent niecukrów, usuniętych na 100 części niecukrów soku surowego. Ten efekt oczyszczania wynosi zwykle 40 — 50%. Jest to oczywiście metoda oceny dość gruba, prawdopodobnie nieodtwarzająca należycie istoty sprawy. Możnaby obliczać efekt oczyszczania dla poszczególnych grup niecukrów, np. związków azotowych, popiołu. Dokładniejsze wyniki możnaby osiągnąć, oznaczając, na zasadzie dokładnej analizy, ilość niecukrów w błocie i ilość błota ze 100 części soku, ale metoda ta jest zbyt trudna i nie nadaje się do częstszego wykonywania.

Jeżeli zrezygnujemy z dokładnego oznaczenia efektu oczyszczania i zadowolimy się porównaniem *wartości soków oczyszczonych* otrzymanych np. przy różnych sposobach wykonania defekacji z tego samego soku surowego, lub poprostu oceną wartości bieżącego soku, otrzymanego w fabryce, — to i w tych sprawach trudno jest nam w wielu wypadkach dać odpowiedź objektywnie pewną.

W porównawczych doświadczeniach, oznaczamy w sokach oczyszczonych: spółczynniki czystości, popiół (dziś już zwykle metodą konduktometryczną), zawartość *CaO* — soli wapniowych (mianowanie mydłem), zabarwienie, rzadziej azot ogólny.

Spółczynniki czystości, pozorne czy rzeczywiste, przy różnych sposobach wykonania oczyszczania tego samego soku surowego, zwykle nieznacznie różnią się między soką (0,1 — 0,2) i nie jesteśmy często w stanie powiedzieć, czy różnice te odpowiadają rzeczywiście różnej zawartości niecukrów. Większe różnice, — np. 0,5 — 1,0, jakie np. znajdujemy przy użyciu niedostatecznej dawki wapna, wzbudzają większe zaufanie, ale też same w sobie nie są przekonywujące.

Zawartość popiołu—na 100 *Bx* czy na 100 *Ck* — lepiej może charakteryzuje różnicę wartości soku; strata cukru w melasie jest, naogół biorąc, dość ściśle proporcjonalna do ilości popiołu w soku oczyszczonym.

Zawartość CaO — soli wapniowych — jest dość powszechnie uważana za pozwalającą wnioskować o gorszem czy lepszem oczyszczeniu soków: większa zawartość *CaO* (której zwykle towarzyszy większa zawartość popiołu) oznacza obecność w soku większej ilości niecukrów (kwasów organicznych). Trudno jednak w każdym przypadku twierdzić, że sok o większej zawartości *CaO* będzie trudniejszy w przerobie i zawsze spowoduje większą stratę cukru w melasie. Z praktyki swojej w Cukrowniach Ukraińskich wiem, że soki tamtejsze, pomimo właściwej im większej zawartości soli wapniowych (wpływ klimatu), nie sprawiają trudności przerobowych, normalnie się gotują, łatwo krystalizują i dają melasy o niskiej czystości (ale zwykle dużą ilość melasu).

Zabarwienie soku oczyszczonego brane jest pod uwagę przez praktycznego cukrownika, wie on bowiem, że—biorąc ogólnie — jaśniejszy sok ułatwi mu otrzymanie ładnego cukru białego i mączek. Ale i to kryterjum niezawsze jest pewne, chodzi bowiem jeszcze o to, w jakiej mierze sok rzadki skłonny jest do ciemnienia w wyparce i w warnikach.

W dzisiejszym stanie chemji cukrowniczej jedyną pewną metodą oceny rzeczywistej wartości soku oczyszczonego byłoby przerobienie go aż do końca, na cukier, mączki i melas, z możnością ułożenia dokładnego bilansu i wyjaśnienia ewentualnych trudności przerobowych.

Tak to, nieco pesymistycznie, przedstawia się ta sprawa, jeżeli zechcemy ogarnąć wszystkie, choćby rzadko kiedy występujące, przypadki i przypadkowości. Jeżeli natomiast chodzi o *przeciętny normalny przypa-*

dek, to 30-letnia praktyka moja, która pozwoliła mi szczególniej w ostatnich latach 10-ciu przyjrzeć się zbliska i przekontrolować robotę licznych cukrowni (prawda w jednym tylko kraju — w Polsce) nauczyła mnie, że soki oczyszczone o wyższym spółczynniku czystości, mniejszej zawartości popiołu i *CaO* i o niższem zabarwieniu przerabiają się łatwiej, dają ładniejsze cukry i mniejszą stratę cukru w melasie.

W każdym razie odczuwa się wielką potrzebą dalszego udoskonalenia cukrowniczych metod analitycznych, któreby z jeszcze większą pewnością pozwoliły ze składu soku oczyszczonego wyciągnąć wnioski o dalszym jego przerobie i wydajności cukru.

XIV. Dalszy przerób soków. Wydajność cukru.

Rozpatrzymy tu jeszcze w krótkości dalszy przerób soków, aż do końca fabrykacji, t. j. aż do melasu włącznie. Nie mamy tu zamiaru omawiać wykonania dalszych procesów fabrykacji, tem bardziej, że w różnych krajach Europy jest ono dość różne. Chodzi nam o przypomnienie głównych *trudności*, jakie występują przy dalszym przerobie soków, a szczególnie tych, które są spowodowane błędami popełnionemi przy oczyszczaniu soków.

Przy *zagęszczaniu soku* w *wyparce* mogą występować, jako niepożądane, następujące zjawiska:

1) Nadmierne *zarastanie powierzchni rurek osadami*. Przyczyny mogą być różne: niedostateczne przekipianie lub złe odcedzenie soku, niedostateczne odsaturowanie lub przesaturowanie soku, nieumiejętne siarkowanie soku, wysoka zawartość w soku soli wapniowych (która normalnie w polskich cukrowniach wynosi 30 — 50 *mg CaO* na 100 Bx), użycie nieodpowiedniego wapna (np. wysoka zawartość w wapnie rozpuszczalnej SiO_2 lub Al_2O_3, silne przepalenie wapna), użycie na dyfuzji nieodpowiedniej wody (np. zawierającej większą ilość $CaSO_4$) i t. d., i t. d.

2) Silny *spadek alkaliczności*, prowadzący niekiedy aż do jej zaniku w soku gęstym. Przyczyna tkwi często we właściwościach przerabianych buraków; np. buraki, które wyrastały w czasie silnej suszy, buraki niedojrzałe, buraki zbyt długo przechowywane lub nadpsute, powodują zwykle silny spadek alkaliczności. Spadkowi alkaliczności towarzyszy wtedy wysoka zawartość soli wapniowych, w związku z brakiem „alkaliczności" naturalnej. Zaradzamy sobie wtedy w ten sposób, że do soku przed saturacją dodajemy dostateczną ilość sody, ewentualnie podwyższamy też końcową alkaliczność soku rzadkiego.

3) Silne *ciemnienie soku w wyparce*, o ile nie jest spowodowane przez wadliwy układ wyparki (zbyt długie przebywanie soku w wyparce, zbyt wysokie temperatury, zła cyrkulacja), świadczy: 1) albo o przerobie złych soków surowych, np. zawierających większą ilość cukru przemienionego, 2) albo o błędach, popełnionych na stacji oczyszczania soków, jako to: użycie zbyt małej dawki wapna, przesaturowanie soku na I saturacji i t. p. W cukrowniach polskich soki rzadkie (bez klarówki) mają normalnie zabarwienie ok. 5⁰ — 8⁰ Stammer'a na 100 Bx; soki gęste 10 — 15⁰ St. Wzrost zabarwienia wynosi 50 — 100⁰/₀. Prawidłowe siarkowanie soku rzadkiego zmniejsza wzrost zabarwienia.

4) *Trudne wrzenie* lub *pienienie się* soków w wyparce, występuje albo przy przerobie nienormalnego materjału buraczanego albo świadczy o niedostatecznem oczyszczeniu soków z powodu użycia zbyt małej dawki wapna lub popełnienia błędów fabrykacyjnych. Przyczyną, teoretycznie bio-

rąc, jest obecność w soku pewnych bliżej nieznanych substancyj koloidalnych lub półkoloidalnych; pomocnem mogłoby wtedy być traktowanie takich soków węglem aktywowanym.

Przy *gotowaniu cukrzyc* mogą wystąpić:

1) *Trudne* ewentualnie *zimne gotowanie,* przeszkadzające w prawidłowem zawiązaniu i wyrobieniu kryształu. Przyczyny, pomimo licznych przyczynków badawczych, zawsze jeszcze nie są dostatecznie poznane. Towarzyszy mu często nadmiernie wysoka zawartość soli wapniowych; jest to jednak raczej zjawisko wtórne, a istotną przyczyną jest nienormalny skład soku oczyszczonego, jako wynik przerobu złych buraków lub błędów fabrykacyjnych. I tu zapewne zawiniły pewne bliżej nieznane substancje koloidalne.

2) *Trudna, zbyt wolna krystalizacja,* co daje się szczególniej odczuć pizy gotowaniu cukrzyc niższych rzutów. Składniki soku, obniżające szybkość krystalizacji, nie są jeszcze należycie poznane. Domyślamy się, że należą do nich substancje koloidalne, wiemy zaś tyle tylko, że ze spadkiem spółczynnika czystości szybkość krystalizacji znacznie spada.

3) *Zła jakość kryształu,* która szczególniej rzuca się w oczy przy wyrobie cukru białego z cukrzycy I. Kryształ może być np. nierówny (pomimo prawidłowego gotowania), zawierający znaczniejszą liczbę nieprawidłowych kryształów (bardzo płaskich, bardzo długich, igiełkowatych, bliźniaczych, zrośniętych), zbyt silnie zabarwiony, szary, nieprzezroczysty, i t. d. Przyczyny tych przykrych zjawisk nie są też dostatecznie poznane. Oczywiście, że wysoki spółczynnik czystości, niskie zabarwienie... oraz dobry gotowacz — sprzyjają zawsze łatwości otrzymania ładnego cukru. Sądząc z pewnych prac, mamy prawo myśleć, że i tu często bróżdżą nam owe tajemnicze koloidy.

4) *Silne ciemnienie cukrzyc.* Warto tu przedewszystkiem przypomnieć, że główna ilość ciał barwnych, ostatecznie — przy wyrobie wyłącznie cukru białego — przechodzących do melasu, wytwarza się w *warnikach,* szczególnie przy długotrwałem gotowaniu niższych rzutów. Według posiadanych przeze mnie danych, z ogólnej ilości 100$^0/_0$ *ciał barwnych* melasu: tylko 15—20$^0/_0$ zawarte jest w soku rzadkim, drugie tyle powstaje w wyparce, 60—70$^0/_0$ zaś wytwarza się przy gotowaniu cukrzyc. Są to, jak wiadomo, produkty dalekiego rozkładu sacharozy, ewentualnie produkty kondensacji sacharozy (inwertu) z amino-kwasami; są to substancje koloidalne, o niezwykle wysokiem zabarwieniu, w rodzaju wykrytego przez S t a ň e k a w melasie, a badanego także przeze mnie i p. B r o d o w s k i e g o — kwasu fuskazynowego. Normalne zabarwienie melasu w cukrowniach polskich, fabrykujących cukier biały, wynosi 300 — 500^0 Stammer'a. Udało mi się w ostatnich latach wykryć jedną z przyczyn nadmiernego ciemnienia produktów; jest nią większa zawartość w produktach cukru przemienionego, spowodowana bądź przez kwaśną robotę w produktowni bądź też przez wprowadzenie do produktowni zawierających inwert odcieków lub klarówek z oddziałów rafinerskich.

Strata cukru w melasie, od której w wysokim stopniu zależy *wydajność cukru z buraków,* może być niekiedy nadmiernie wysoka, bądź przez trudność otrzymania melasu o niskiej czystości, bądź przez otrzymanie zbyt znacznej ilości melasu. Co dotyczy pierwszej przyczyny, to—w przypuszczeniu, że robota w produktowni prowadzona jest prawidłowo i cukrzyce ostatniego rzutu prawidłowo są gotowane i wyrabiane w krystalizatorach — zależy ona od *składu niecukrów* melasu. W cukrowniach Ukraińskich np. z łatwością można było otrzymywać melasy o $Q = 56—58$, w cukrowniach

polskich trudno jest zejść poniżej 60—62. Według badań, ogłoszonych przeze mnie przed 30 laty, melasy ukraińskie zawierają stosunkowo więcej niecukrów organicznych (w ich liczbie azotowych), a mniej popiołu, aniżeli zachodnio europejskie; stosunek $\frac{\text{niecukier organiczny}}{\text{popiół}}$ jest dla nich wysoki, np. 2,5 lub powyżej. Stoi to w związku z klimatem — nadmiernie suchym i krótszym okresem wegetacji. Według sprawdzonych przeze mnie licznych analiz normalnych melasów z różnych krajów, o ilości cukru, powstrzymanego od krystalizacji w melasie, a więc i o spółczynniku czystości melasu, decyduje w głównej mierze *zawartość popiołu* w melasie: 1 część popiołu (siarczany mniej 10%) powstrzymuje od krystalizacji ok. 5 części sacharozy.

Do oznaczenia *wydajności W cukru białego* z buraków zaproponowałem przed wielu laty prosty wzór:

$$W = (C - S_1)\,(1 - \alpha . K),$$

w którym C oznacza zawartość cukru w buraku (w krajance); S_1 — straty cukru, oprócz straty w melasie; $\alpha = \frac{100-q}{q}$, gdzie q spółczynnik czystości soku oczyszczonego; K — spółczynnik melasotwórczy, wynoszący 1,63 dla melasu o $Q = 62$.

Opierając się na założeniu, że głównym czynnikiem melasotwórczym jest popiół, wzór ten zmodyfikowałem na następujący

$$W = (C - S_1)\left(1 - 5\frac{Pp}{Ck}\right)$$

We wzorze tym $\frac{Pp}{Ck}$ oznacza ilość popiołu, przypadającą na 1 część cukru w soku oczyszczonym. Wzór ten uważam za bardziej uniwersalny, lepiej nadający się dla różnych krajów, aniżeli proponowany przez Andrlik'a, oparty na przypuszczeniu, że jedna część azotu soku oczyszczonego (azotu szkodliwego) wiąże stale 25—27 cz. cukru.

XV. Zakończenie.

Sprawozdanie moje dobiega końca. Było ono za długie, jak na jeden wykład, a jednak za krótkie, ażeby wyczerpać temat. Nie oświetliłem dostatecznie pewnych ważnych spraw, jako to: o przyczynach powstawania „soli wapniowych", o przyczynach zabarwienia soków i t. d. Pocieszam się myślą, że te (i inne) sprawy, dotyczące oczyszczania soków, zostaną szczegółowo wyjaśnione przez członków podkomisji. W swojem sprawozdaniu poczytałem sobie za obowiązek przedstawić *całokształt* sprawy, w *ogólnych* zarysach, bez wdawania się w rozstrząsanie szczegółów. Domyślam się, że sprawozdanie moje, w poszczególnych swych częściach, wywoła liczne sprzeciwy, poprawki, uzupełnienia, wogóle krytykę, na którą jestem przygotowany i o którą nawet proszę, rozumiejąc, że celem mojego „rapport général" jest właśnie spowodowanie jak najgorętszej dyskusji, starcia się zdań, z którego wynika zwykle dalszy postęp.

Starałem się w wykładzie swoim być możliwie *objektywnym*; ale wiem, że niezawsze mi się to, pomimo najlepszych chęci, dostatecznie udało. Szukałem prawdy, ale *errare humanum est!*

Z przeglądu mojego wolno chyba wyciągnąć ten wniosek, że chemja i technologja cukrownicza w latach powojennych poczyniła pewne dalsze, a dość znaczne *postępy*, choćby w sprawie oczyszczania soków. Przemysł cukrowniczy ma to do siebie, że trudno się w nim spodziewać radykalnych zmian technologicznych; surowiec i produkt pozostać muszą te same, podstawowe procesy: otrzymywanie i oczyszczanie soku i krystalizacja cukru nieznacznym też tylko zmianom ulegać mogą. Ale zato przemysł ten zdolny był od dziesiątków lat i nadal pozostaje zdolny do ciągłego doskonalenia procesów technologicznych, doprowadzania ich do tak wysokiego poziomu, iż stają się one wzorem dla innych gałęzi przemysłu. Wystarczy tu przypomnieć choćby metodę wielokrotnego odparowania roztworów, metody wykonania krystalizacji i t. d. Technologja cukru korzysta szeroką ręką z postępów wiedzy ogólnej w zakresie chemji i fizyki, a niemniej w zakresie mechaniki stosowanej, elektrotechniki i inn. Daliśmy tego nowe dowody w latach powojennych. Cukrownictwo daje nam dobry przykład syntezy teorji z praktyką i pod tym względem, pomimo pozornego konserwatyzmu, pozostaje zawsze młode i zdolne do dalszego rozwoju.

W wielu miejscach wykładu zwracałem uwagę na *luki*, niekiedy dość poważne, zawsze jeszcze istniejące w naukowem opracowaniu technologji cukru. Pozwolę tu sobie raz jeszcze wymienić najważniejsze z nich. A więc wymagają dalszego opracowania: 1) poznanie *niecukrów* buraka i soku dyfuzyjnego, a szczególniej zawartych w nich substancyj *koloidalnych*; chodzić tu będzie w dużej mierze o poznanie ich własności fizyko-chemicznych; 2) potrzebne są dalsze studja nad wyjaśnieniem podstawowych *procesów oczyszczania*, defekacji i saturacji, a przedewszystkiem studja fizyko-chemiczne nad układami: wapno — sacharoza — woda i wapno — sacharoza — CO_2 — woda; 3) wyjaśnienie przyczyn *trudności* napotykanych *przy dalszym przerobie* soków oczyszczonych; niezbędne są dalsze studja nad procesem *krystalizacji* cukru, w szczególe nad szybkością krystalizacji; 4) czeka w dalszym ciągu na rzeczywiście naukowe wyjaśnienie sprawa *melasu*, jako niezdolnego do krystalizacji układu: cukier—niecukry—woda; są fakty świadczące o tem, że można dojść do melasów o $Q =$ ok. 50; 5) wreszcie wymagają dalszych postępów *metody analitycznej oceny* istotnej wartości przerobowej soków i produktów i wiele innych. Są to wszystko, w gruncie rzeczy, tematy stare, któremi cukrownictwo zajmuje się od 100 lat. Rozwiązanie każdego z tych zagadnień jeszcze przed wojną stało na poziomie wystarczającym. Jednakże nauka czysta zrobiła w ostatnich latach 25 tak znaczne postępy, iż, korzystając z jej metod współczesnych, możemy i powinniśmy dojść do rozwiązań nowych, znacznie przybliżających nas do prawdy naukowej.

„Święta nauki", jakiemi są Międzynarodowe Zjazdy Naukowe, nawet w opornych pod tym względem umysłach wzbudzają cześć i podziw dla współczesnej nauki i techniki, tem większe, kiedy widzi się, że na tych Zjazdach jednoczą się, we wspólnym wysiłku i w szlachetnem współzawodnictwie dla idealnego i realnego dobra ludzkości, przedstawiciele różnych państw i różnych narodów, zapominając o tem co ich dzieli, a pamiętając o tem, co ich wszystkich łączy. Kolegom wszystkich krajów — cześć!

STRESZCZENIE.

Autor, na propozycję Międzynarodowej Komisji Organizacyjnej IV Kongresu Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych (Bruksela, Lipiec 1935 r.), opracował ogólny referat, dotyczący dzisiejszego stanu sprawy oczyszczania soków cukrowniczych. Referat ten, wygłoszony przez autora na wyżej wymienionym Kongresie, obejmuje całokształt sprawy oczyszczania soków cukrowniczych i składa się z działów następujących:

I. Skład chemiczny buraka cukrowego. Miąższ i sok buraczany. Główne niecukry.
 1. Miąższ buraczany.
 2. Skład soku buraczanego. Niecukry soku.
II. Skład chemiczny soku dyfuzyjnego.
III. Przygotowanie soku do oczyszczania. Odwłóknianie i zagrzewanie. Cedzenie soku dyfuzyjnego.
IV. Proces defekacji.
V. Proces saturacji.
VI. Proces cedzenia soku.
VII. Charakterystyka i ocena soku saturacyjnego.
VIII. Wykonanie defekacji.
 1. Ilość użytego wapna. Teoretyczna dawka wapna.
 2. Podział wapna na porcje. Defekacja wstępna. Sposób Teatini'ego.
 3. Sposób dodawania mleka wapiennego do soku. „Stopniowa" defekacja Dědek'a. „Powolna" defekacja.
 4. Zawracanie soku I saturacji do soku dyfuzyjnego.
 5. Temperatura defekacji.
 7. Sposób i energja mieszania soku z wapnem.
 8. Defekacja ciągła.
 9. Defekacja sucha.
 10. Użycie innych odczynników, poprzedzające lub towarzyszące właściwej defekacji wapnem.
IX. Wykonanie saturacji.
X. Wykonanie cedzenia.
XI. II saturacja.
XII. Siarkowanie soku. Inne metody dodatkowego oczyszczania soku rzadkiego.
 1. Siarkowanie soków.
 2. Sodowanie soków.
 3. Węgle aktywowane, celity, zeolity.
XIII. Ocena stopnia oczyszczenia soków.
XIV. Dalszy przerób soków. Wydajność cukru.

Etat actuel de la question de l'épuration des jus sucrés*).

par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

Sur la proposition du Comité d'Organisation du IV-e Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles (Bruxelles, Juillet 1935) l'auteur présenta un rapport général sur l'état actuel de la question de l'épuration des jus sucrés.

---

*) *Actes du IV Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles. Volume I. Epuration des jus. Q. 5 — A.*

Le rapport contient un examen détaillé de l'ensemble des questions concernant l'épuration des jus sucrés et se compose des parties suivantes:

I. Composition chimique de la betterave sucrière. Marc et jus des betteraves. Non-sucres principaux.
1. Marc de betterave.
2. Composition du jus de betteraves. Non-sucres du jus.

II. Composition chimique du jus de diffusion.

III. Préparation du jus à l'épuration. Epulpage et réchauffage du jus. Filtration du jus de diffusion.

IV. Chaulage.

V. Carbonatation.

VI. Filtration du jus.

VII. Caractéristique et appréciation du jus de carbonatation.

VIII. Pratique du chaulage.
1. Quantité de chaux employée. Dose théorique de chaux.
2. Division de la chaux en portions. Préchaulage. Procédé Teatini.
3. Manière d'introduire le lait de chaux dans le jus. Chaulage „progressif" de Dĕdek. Chaulage „lent".
4. Retour du jus de première carbonatation dans le jus de diffusion.
5. Température du chaulage.
6. Durée du chaulage.
7. Manière de mélanger le jus avec la chaux et énergie du malaxage.
8. Chaulage continu.
9. Chaulage avec de la chaux sèche.
10. Emploi d'autres agents avant ou pendant le chaulage proprement dit.

IX. Pratique de la carbonatation.

X. Pratique de la filtration.

XI. Deuxième carbonatation.

XII. Sulfitation du jus. Autres méthodes d'épuration supplémentaire du jus léger.
1. Sulfitation.
2. Emploi de la soude.
3. Charbons actifs, adjuvants-célites, zéolites.

XIII. Appréciation du degré d'épuration du jus.

XIV. Travail ultérieur des jus. Rendement en sucre.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze

Warszawa, Kwiecień—Maj 1935 r.

IV.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. M. WERKENTHIN.

Defekacja teoretyczną dawką wapna.*)

Pomysł używania na defekacji „teoretycznej“ dawki wapna, — t. j. takiej tylko ilości, jaka jest niezbędna do strącenia niecukrów i nadania sokowi alkalicznego odczynu, — jest bardzo stary i wielokrotnie z różnych stron był wysuwany. Pomysł ten wychodził z założenia, że taka dawka wystarcza już do należytego oczyszczenia soku, stosowany zaś nadmiar wapna potrzebny jest tylko do ułatwienia cedzenia. Pomysł ten aż do ostatnich czasów nie był wcielony w życie, głównie z powodu wielkiej trudności odcedzenia tak zdefekowanego soku. Pierwszymi, co wypróbowali ten sposób na skalę fabryczną, byli Komers i Cuker (w cukrowni Tavikovice)- którzy do odcedzania soku wprowadzili supercentrofugi Sharples'a. Sposób ich nie znalazł szerszego zastosowania, głównie z tej racji, że dawał soki niedostatecznie oczyszczone.

Z drugiej strony, oddawna było wiadomo, że zwiększenie dawki wapna na defekacji nietylko ułatwia cedzenie, ale daje też soki lepiej oczyszczone, i z różnych stron wypowiedziano przypuszczenie, że nadmiar wapna, przechodzący na saturacji w węglan wapniowy, usuwa przez działanie siły adsorpcji pewne niecukry, które nie uległy strąceniu.

W 1934 r. myśl stosowania teoretycznej dawki wapna została na nowo wysunięta przez D. Teatini'ego[1]), który sądzi, że jeżeli na defekacji zastosować taką „teoretyczną“ dawkę wapna, przy której koloidy ulegają dokładnej koagulacji, to otrzymuje się soki zupełnie normalnie oczyszczone, podobnie jak przy użyciu zwykłej dużej dawki. „Teoretyczną“ dawką ma być taka ilość wapna, która prowadzi do „izoelektrycznego“ punktu, t. j.

---

*) Praca referowana na IV Międzynarodowym Zjeździe Technologji i Chemji Przemysłów Rolnych Bruksela, Lipiec 1935.

Gaz. Cukr., **77**, (1935), 233.

[1]) Prof. Ing. Dario Teatini, Du maximum au minimum de *CaO*. Rapports du III Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles. Paris, 1934; Q. 5-E.

do *pH* ok. 11,0, czemu odpowiada zwykle alkaliczność ok. 0,07—0,08. Sok tak zdefekowany, po odcedzeniu, ma być poddawany siarkowaniu do zwykłej alkaliczności soku rzadkiego, a w razie potrzeby—sodowany. Sposób ten,— pomijając narazie trudność odcedzenia, — gdyby dawał rzeczywiście soki normalnie oczyszczone, — posiadałby pewne zalety, jako to: oszczędność na wapnie, możność obejścia się bez pieca wapiennego i pompy gazowej, zbędność kotłów I saturacji i t. d.

Pierwsze próby wykonania defekacji teoretyczną dawką przeprowadziliśmy w C. L. C. jeszcze w 1934 r.[1]). Dały one soki o wiele gorsze, aniżeli defekacja normalną dużą dawką (np. 1,5%) wapna. W tym też czasie powtórzyliśmy dawniejsze nasze doświadczenia nad działaniem różnych dawek wapna (np. 1,0 i 1,5%) przy tym samym sposobie wykonania defekacji.

W celu ostatecznego upewnienia się, że większa dawka wapna daje lepiej oczyszczone soki, nie zadowoliliśmy się analizą soków, — która wykazywała przy większej dawce zmniejszenie zabarwienia, mniejszą zawartość soli wapniowych i popiołu oraz nieco wyższy spółczynnik czystości, — lecz wykonaliśmy szczegółową analizę błot i udowodniliśmy, że — niezależnie od sposobu wykonania defekacji (ze wstępną czy bez wstępnej)— 1,5% *CaO* usuwa z soku o 10 — 15% niecukrów więcej, aniżeli 1% *CaO*. Taki efekt nadmiaru wapna przypisaliśmy adsorpcji niecukrów, szczególniej koloidalnych lub półkoloidalnych, przez strącany na saturacji $CaCO_3$, który w momencie powstawania posiada postać silnie rozproszoną, obdarzoną znaczną zdolnością adsorpcyjną[2]).

W styczniu 1935 r. wykonaliśmy obszerne badania nad defekacją teoretyczną dawką wapna w doświadczalni naszej przy Zakładzie Technologji Węglowodanów na Politechnice Warszawskiej. W doświadczeniach tych przyjęły udział następujące osoby: inż. R. Krzętowski, inż. W. Jurewicz, inż. Wł. Żero, inż. M. Głowacki, którym składamy podziękowanie za współpracę.

Sposób wykonania doświadczeń był, naogół biorąc, taki sam, jaki stosujemy od lat kilku[3]) w pracach naszych nad oczyszczaniem soków.

1. Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% *CaO*) z teoretyczną dawką.

Jako zwykłą, dużą dawkę wapna stosowaliśmy we wszystkich tegorocznych doświadczeniach 1,5% *CaO* na objętość soku, t. j. 15 *g CaO* na 1 *l* soku. W doświadczeniach ze zwykłą dawką stosowaliśmy we wszystkich serjach defekację wstępną, zimną (w 40°) lub gorącą (80°). Teoretyczną dawkę wapna stosowaliśmy, w pierwszych serjach doświadczeń, zarówno na zimno jak na gorąco. Jako wstępną („teoretyczną“) dawkę wapna wypadło w tym roku używać, w celu osiągnięcia prawidłowego *pH* i alkaliczności, 0,20—0,21% *CaO* na objętość soku.

W pierwszej serji doświadczeń (Tablica I) do oddzielania błota zastosowaliśmy posiadaną przez nas supercentrofugę Sharples'a. Sok

[1]) Prof. K. Smoleński. Studja nad różnemi sposobami wykonania defekacji. Komunikat II. Gaz. Cukr. **75** (1934), 157 i 195 oraz „Prace C.L.C. w roku 1934“ 39.

[2]) O dużej zdolności adsorpcyjnej węglanu wapniowego in statu nascendi mogliśmy się też przekonać w doświadczeniach nad oczyszczaniem klarówek zapomocą wapna i gazu saturacyjnego. Prof. K. Smoleński. Oczyszczanie klarówek. Gaz. Cukr. **74** (1934), 57 i 93 oraz „Prace C. L. C. w roku 1934“ 64.

[3]) Prof. K. Smoleński. Studja nad różnemi sposobami wykonania defekacji. Komunikat I. Gaz. Cukr. **73** (1933), 99 i 155 oraz „Prace C. L. C. w latach 1932 —1933“, 1.

z Sharples'a wychodził nieco mętny, o temperaturze ok. 50°. Sok ten zagrzewano ponownie do 80° i cedzono przez bibułę. Zarówno defekację teoretyczną dawką, jako też defekację wstępną przy zwykłej dawce, wypróbowaliśmy w 40° i 80°. Saturację ostatnią wykonano zapomocą CO_2. Wyniki doświadczeń podaje Tablica I. Z danych Tablicy I widzimy, że „teoretyczna“ dawka dała soki znacznie gorzej oczyszczone: o dwa razy wyższem zabarwieniu, o 3—4-krotnie wyższej zawartości soli wapniowych, wyższej zawartości popiołu i znacznie niższym spółczynniku czystości (0,6 — 0,8 mniej). Soki takie źle cedziły się po saturacji, a na wyparce silnie się pieniły. Defekacja gorąca dała nieco gorsze soki, aniżeli zimna. Gorąca defekacja teoretyczną dawką dała gorszą koagulację, aniżeli zimna; sok z wirówki odchodził dość silnie mętny.

TABLICA I.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką.

Serja IV.

Q soku dyfuz. = 91,0.

Rodzaj defekacji	Czas cedzenia	Sok gęsty, na 100 *Bx*				
		Zabarw.	*CaO mg*	Popiół	Q	*Qn*
1,5% *CaO*, wstępna zimna	19′52″	7,4°	28	1,390	95,7	4,3
Teoretyczna dawka, na zimno	Sharples	**16,7°**	**110**	**1,472**	**94,9**	**5,1**
1,5% *CaO*, wstępna gorąca	16′45″	9,4°	36	1,396	95,6	**4,4**
Teoretyczna dawka, na gorąco	Sharples	**20,1°**	**140**	**1,508**	**95,0**	**5,0**

Złą jakość soków, oczyszczonych teoretyczną dawką można było przypisać cedzeniu w Sharplesie, z którego soki wychodziły nieco mętne i ochłodzone. Wobec tego powtórzyliśmy nasze doświadczenia, cedząc soki z teoretyczną dawką w ten sam sposób, jak soki ze zwykłą dawką (po odsaturowaniu), t. j. w specjalnych filtrach, w których sączenie zachodzi pod pewną próżnią (regulowaną ściśle na tym samym poziomie), a sok utrzymywany jest w stałej temperaturze 80°.

Ponieważ, jak wykazały wstępne próby, sok z teoretyczną dawką cedził się w tych filtrach nadmiernie długo, co mogło ujemnie wpłynąć na jego jakość, zastosowaliśmy *mieszanie* soku w filtrze, co znacznie przyspieszyło odcedzenie. Oczywiście w tych warunkach nie można porównywać czasów cedzenia przy zwykłej dawce z czasem cedzenia przy dawce teoretycznej, gdyż w pierwszym przypadku nie stosowaliśmy mieszania.

Doświadczenia te wykonaliśmy: a) z sokiem z lepszych buraków (*Q* soku dyfuz. = 91) i b) — z gorszych buraków (*Q* = 88,4). Wyniki zestawione są w Tablicach II i III. Dane tych tablic prowadzą do tych samych wniosków, co Tablica I, t. j., że soki, oczyszczone teoretyczną dawką,

są znacznie gorsze. Uderzające jest znaczne obniżenie spółczynników czystości, szczególniej przy przerobie gorszych buraków.

TABLICA II.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką.

Serja V.

Q soku dyfuz. = 90,9.

Rodzaj defekacji	Czas cedzenia	Sok gęsty, na 100 *Bx*				
		Zabarw.	*CaO mg*	Popiół	*Q*	*Qn*
1,5% *CaO*, wstępna zimna	18′55″	8,5°	55	1,429	95,6	4,4
Teoretyczna dawka, na zimno	13′15″ (z mieszan.)	**16,3°**	**149**	**1,510**	**95,0**	**5,0**
1,5% *CaO*, wstępna gorąca	14′28″	9,6°	56	1,427	95,5	4,5
Teoretyczna dawka, na gorąco	36′20″ (z mieszan.)	**20,5°**	**186**	**1,558**	**94,6**	**5,4**

TABLICA III.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką.

Serja VI.

Q soku dyfuz. = 88,4.

Rodzaj defekacji	Czas cedzenia	Sok gęsty, na 100 *Bx*				
		Zabarw.	*CaO mg*	Popiół	*Q*	*Qn*
1,5% *CaO*, wstępna zimna	15′20″	15,1°	134	2,068	93,8	6,2
Teoretyczna dawka, na zimno	18′20″ (z mieszan.)	**23,0°**	**259**	**2,142**	**92,2**	**7,8**
1,5% *CaO*, wstępna gorąca	6′30″	15,6°	137	2,074	93,5	6,5
Teoretyczna dawka, na gorąco	70′25″	**27,7°**	**310**	**2,206**	**91,8**	**8,2**

Tego rodzaju doświadczeń przerobiliśmy ogółem 7 seryj. Tablica IV podaje przeciętne wyniki. Dotyczą one wszystkie defekacji (wstępnej) zimnej, gdyż taka defekacja dawała lepsze soki, aniżeli gorąca. Z danych tablicy wypada:

1) że soki, oczyszczone teoretyczną dawką, są znacznie gorsze aniżeli oczyszczone 1,5% *CaO*, a mianowicie:

TABLICA IV.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką.
Przeciętne dane z IV, V, VI, VII, VIII, IX i X Seryj.

Rodzaj defekacji	Sok gęsty na 100 *Bx*					
	Zabarw.	*CaO*	Popiół	*Q*	*Qn*	$\frac{Nc\ organ}{popiół}$
1,5% *CaO*, wstępna zimna	10,2°	75	1,630	94,9	5,1	2,13
Teoretyczna dawka, na zimno	**19,4°** (+90%)	**178** (+137%)	**1,720** (+5,5)	**93,9**	**6,1** (+21%)	**2,54**

2) zabarwienie soków jest ok. dwóch razy wyższe,
3) zawartość soli wapniowych ok. 2½ razy większa,
4) spółczynnik nieczystości (ilość niecukrów na 100 *Bx*) o 20% wyższy,
5) stosunek niecukrów organicznych do popiołu jest znacznie wyższy (2,54 zamiast 2,13).

Z danych tych wolno wyciągnąć wniosek, że niecukrami, które usuwa (na saturacji) nadmiar wapna są głównie sole wapniowe kwasów organicznych o wyższym ciężarze cząsteczkowym, ewentualnie obojętne (koloidalne) niecukry organiczne. W dalszych badaniach mamy zamiar wyodrębnić i zbadać bliżej te niecukry organiczne.

Wszystkie soki, oczyszczone tylko teoretyczną dawką wapna, gorzej się cedziły po ostatniej saturacji i dość silnie pieniły się przy zagęszczaniu. Przeciętne próbki soków gęstych z kilku seryj doświadczeń poddaliśmy szczegółowej analizie, której wyniki zestawione są w Tablicy V. Analizy te wykonał p. inż. Wł. Żero.

TABLICA V.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką.
Przeciętne soki gęste z kilku doświadczeń.

Rodzaj defekacji	Sok gęsty na 100 *Bx*								
	Q pozorny	*Q* rzeczyw.	*Qn* rzeczyw.	Popiół spopiel.	Popiół kondukt.	*CaO* wagowo	*CaO* mydłem	Azotu	Zabarwienie
1,5% *CaO* wstępna zimna	95,0	95,1	4,9	1,70	1,73	72	64	0,43	9,9°
Teoretyczna dawka, na zimno	**94,2**	**94,4**	**5,6** (+15%)	**1,78**	**1,79**	**180** (+150%)	**161**	**0,49** (+14%)	**18,5°** (+87%)

Dane tej tablicy potwierdzają wyżej wyciągnięte wnioski.

Soki, oczyszczone teoretyczną dawką, są, niewątpliwie, znacznie gorszym materjałem do dalszego przerobu; mogą powodować gorsze gotowanie cukrzyc, utrudniać otrzymanie prawdziwie ładnego cukru białego i mączek dalszych rzutów, zwiększać ilość melasu.

Wątpliwą jest rzeczą, ażeby oszczędności, osiągnięte przez zmniejszenie ilości wapna i t. d., wyrównały straty, które poniosą cukrownie (przynajmniej produkujące konsumcyjny cukier biały wysokiego gatunku) z powodu niedostatecznego oczyszczenia soku.

2. Siarkowanie i sodowanie soku, oczyszczonego teoretyczną dawką wapna.

Według sposobu, propagowanego przez D. Teatini'ego, soki zdefekowane teoretyczną dawką wapna, posiadające po odcedzeniu alkaliczność ok. 0,07, mają być poddawane *siarkowaniu* do zwykłej alkaliczności soku rzadkiego. W razie potrzeby soki te mają być też sodowane.

Siarkowanie soku już od alkaliczności 0,07 (zamiast, jak to zwykle czynimy, od alkaliczności 0,02 — 0,03) jest, oczywiście, operacją dość kosztowną i — według współczesnych poglądów — niewłaściwą, gdyż prowadzi do wytworzenia siarczynu wapniowego, który, jako łatwiej rozpuszczalny, aniżeli $CaCO_3$, pójdzie z sokiem rzadkim do wyparki, gdzie spowoduje szybkie zarastanie powierzchni ogrzewalnej. Należałoby raczej saturować kwasem węglowym, aż do usunięcia wapna, i wtedy dopiero (ewentualnie po odcedzeniu) zakończyć saturację zapomocą SO_2. Ponieważ jednak Teatini pragnie usunąć zupełnie piec wapienny, pozostaje mu użycie do odsaturowania SO_2 [1]).

TABLICA VI.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką, przy użyciu na II saturacji CO_2 lub SO_2.

Serje VII i VIII.

Q soku dyfuz. = 89,5.

Rodzaj defekacji	Czas cedzenia	Zabarw. soku I saturacji	Sok gęsty na 100 *Bx*				
			Zabarw.	*CaO mg*	Popiół	*Q*	*Qn*
1,5% *CaO*, II satur. CO_2	23'30"	11,8°	9,1°	96	1,554	94,8	5,2
Teoretyczna dawka, satur. CO_2	29'30" (z miesz.)	**20,6°**	**19,4°**	**185**	**1,610**	**93,8**	**6,2**
1,5% *CaO*, II satur. SO_2	23'22"	11,5°	6,6°	114	1,598	94,8	5,2
Teoretyczna dawka, satur. SO_2	21'50" (z miesz.)	**21,0°**	**12,1°**	**203**	**1,615**	**93,5**	**6,5**

[1]) Możnaby wprowadzić saturację kwasem fosforowym, ale zwiększyłoby to koszty roboty.

Postanowiliśmy więc w doświadczeniach naszych pójść w jego ślady i wykonaliśmy kilka seryj doświadczeń, w których zamiast nawęglania zastosowaliśmy siarkowanie. Oczywiście, dla porównania, w doświadczeniach ze zwykłą dawką zastosowaliśmy na II saturacji również siarkowanie. Wyniki doświadczeń zestawia Tablica VI. Z danych tablicy widzimy:

1) że zastąpienie CO_2 przez SO_2 dało znaczny efekt odbarwienia soku oczyszczonego teoretyczną dawką (ok. 30%), ale takiemuż odbarwieniu uległ też sok, oczyszczony zwykłą dawką, tak iż sok ostatecznie oczyszczony teoretyczną dawką jest jednak zawsze jeszcze ok. dwóch razy silniej zabarwiony,

2) soki siarkowane, jak to było do przewidzenia, zawierają nieco więcej soli wapniowych, niż nawęglane; przy zagęszczaniu soku ilość *CaO* dość znacznie spadła (strącenie $CaSO_3$), a soki silnie pomętniały,

3) ilość soli wapniowych przy teoretycznej dawce jest ok. 2 razy większa,

4) spółczynnik czystości przez siarkowanie, oczywiście, nie poprawił się i soki oczyszczone teoretyczną dawką zawierają o ok. 25% niecukrów więcej.

Sodowanie soków, oczyszczonych teoretyczną dawką, zmniejszyło nieco zawartość soli wapniowych, ale ilość ich pozostała zawsze ok. dwóch razy większa, aniżeli w potraktowanych tak samo (odpowiednio mniejszą dawką sody) sokach ze zwykłą dawką wapna. Poza tem, sodowanie nie dało, oczywiście, rzeczywistej poprawy soków, których spółczynnik czystości pozostał znacznie niższy.

Można więc przez siarkowanie dość znacznie zmniejszyć zabarwienie soków, a przez sodowanie nieco obniżyć zawartość soli wapniowych, jednakże soki są zawsze znacznie gorsze, aniżeli potraktowane w ten sam sposób soki ze zwykłą dawką wapna, a spółczynnik ich czystości ani przez siarkowanie ani przez sodowanie poprawiony być nie może.

3. Odbarwianie węglem aktywowanym soków, oczyszczonych teoretyczną dawką wapna.

W przekonaniu, że soki, oczyszczone niedostateczną „teoretyczną” dawką wapna, zawierają pewne niecukry (sole wapniowe), adsorbowane przez nadmiar węglanu wapnia, wytwarzanego na saturacji, chcieliśmy się przekonać, w jakiej mierze węgle aktywowane, np. carborafina, mogą oczyścić soki, otrzymane przy użyciu teoretycznej dawki. W tym celu soki rzadkie oczyszczaliśmy karborafiną w ilości 0,15°/₀ na objętość soku.

Wyniki podane są w Tablicy VII. Rubryki (poziome): **1** i **2** dają nam raz jeszcze porównanie soków oczyszczonych zwykłą (1,5°/₀ *CaO*) i teoretyczną (0,21°/₀) dawką wapna: jak i we wszystkich wyżej cytowanych doświadczeniach, mamy tu znaczną różnicę na niekorzyść soków z teoretyczną dawką. W rubryce **3** mamy wyniki dla soku, który, jako sok rzadki, odbarwiony został 0,15°/₀ carborafiny. Osiągnięty został znaczny efekt odbarwienia (ok. 39°/₀), tak iż otrzymany sok gęsty posiada zabarwienie zbliżone (ale nieco wyższe) do zabarwienia soku, oczyszczonego zwykłą dawką wapna. Uległy też pewnej, ale nieznacznej, poprawie: zawartość popiołu i soli wapniowych; spółczynnik czystości podwyższył się (94,1 zamiast 93,7), ale pozostał zawsze jeszcze niższy, niż przy użyciu zwykłej dawki wapna. Chcąc osiągnąć dostateczną poprawę jakości soku, taką, któraby zastąpiła działanie ok. 1,5°/₀ *CaO*, należałoby zapewne użyć carbo-

rafinę w jeszcze większej ilości (0,25% lub więcej?). Wysoka cena carborafiny (w porównaniu z ceną wapna) uniemożliwia takie dawki w zastosowaniu praktycznem.

TABLICA VII.

Porównanie zwykłej dawki wapna (1,5% CaO) z teoretyczną dawką. Działanie węgla aktywowanego i dodatkowego oczyszczania wapnem.

IX i X serje.

Q soku dyfuz. = 88,6.

Rodzaj defekacji	Czas cedzenia	Uzupełniające oczyszczenie	Zabarwienie				Sok gęsty		
			I sat.	II sat.	po carbor.	sok gęsty	*CaO* *mg*	Popiół	*Q*
1. 1,5% *CaO* wstępna zimna	13′10″	—	11,3	9,4	—	10,1	54	1,758	94,7
2. *Teoretyczna* dawka na zimno	24′7″ (z miesz.)	—	20,2	18,6	—	21,8	185	1,847	93,7
3. Ditto	27′23″ (z miesz.)	Sok rzadki + 0,15% *carborafiny*	20,1	19,0	11,6	12,1	165	1,835	94,1
4. Ditto	23′56 (z miesz.)	Odcedz. sok po defekacji +*ok. 1,5% CaO* + saturacja	20,9 11,5	10,3	—	11,7	57	1,784	94,8

W polskich warunkach wapno kalkuluje się cukrowniom ok. 5 groszy za kilogram, carborafina zaś — ok. 400 gr, t. j. ok. 80 razy drożej. Gdybyśmy 1,5 *kg CaO* zastąpić chcieli choćby 0,15 *kg* carborafiny (co jak widzieliśmy jest jeszcze dawką niedostateczną), to koszty wyniosłyby: w przypadku wapna 7,5 gr, a dla carborafiny — 60 groszy czyli 8 razy drożej.

Z doświadczeń naszych wynika stwierdzenie ciekawego faktu, iż węglan wapnia *in statu nascendi* posiada specyficzną zdolność adsorbcji względem pewnych niecukrów, prawdopodobnie względem soli wapniowych pewnych kwasów organicznych o dużej cząsteczce, być może względem soli trudno rozpuszczalnych. Warto zauważyć, że adsorbcja węglanem wapnia zachodziła przy wysokiem *pH* (powyżej 11,0), a carborafiną—przy niższem *pH* (ok. 9,2).

Z doświadczeń naszych wynikać się zdaje też pewien ogólniejszy wniosek praktyczny. Wbrew wypowiadanym z pewnych stron opinjom lepiej jest używać nieco więcej taniego wapna, aniżeli poprawiać niedostateczne oczyszczanie soku drogim węglem aktywowanym.

4. Uzupełniające oczyszczanie nadmiarem wapna soku, oczyszczonego teoretyczną dawką wapna.

Chcąc się zbliżyć do otrzymania odpowiedzi na pytanie: „na czem polega oczyszczające działanie nadmiaru wapna, użytego na defekacji", wy-

konaliśmy kilka doświadczeń, w których, po zdefekowaniu soku teoretyczną dawką wapna i po odcedzeniu (przesącz zupełnie klarowny), dodaliśmy do soku taką ilość wapna, iżby razem z ilością, użytą jako teoretyczna, otrzymać owe 1,5°/₀ *CaO*, które stosowalismy na defekację zwykłą, następnie poddaliśmy sok odsaturowaniu do alkaliczności 0,07, odcedzeniu i zwykłej saturacji II-giej. Wyniki, podane w wyżej cytowanej Tablicy VII (rubryka 4), wskazują, iż sok oczyszczony w ten sposób, staje się sokiem normalnie oczyszczonym, i nie różni się (w granicach błędów doświadczalnych) od soków, które otrzymały na defekacji zwykłą dawkę wapna.

W doświadczeniach tych ośmielamy się dopatrywać dowodu, iż oczyszczające działanie nadmiaru wapna polega, według wszelkiego prawdopodobieństwa, na adsorbcji pewnych niecukrów, a przedewszystkiem pewnych soli wapniowych, przez powstający na saturacji węglan wapniowy.

5. Wnioski ogólne.

Z doświadczeń naszych, wykonanych w licznych powtórzeniach, na rozmaitych, lepszych i gorszych sokach dyfuzyjnych, a zawsze w warunkach ścisłej porównalności[1]) pozwalamy sobie wyciągnąć następujące wnioski:

1) Soki oczyszczone teoretyczną dawką wapna, aczkolwiek nadałyby się do dalszego przerobu, są jednak znacznie gorsze, aniżeli oczyszczone dostateczną dawką wapna (np. 1,5°/₀) z zastosowaniem defekacji wstępnej.

2) Niedostateczność oczyszczenia przejawia się: a) w dwa razy wyższem zabarwieniu soków, b) w kilkakrotnie wyższej zawartości *CaO* (soli wapniowych), c) w znacznem obniżeniu spółczynnika czystości, dającem o ok. 20°/₀ niższe usunięcie niecukrów, d) w zwiększeniu ilości popiołu.

3) O niedostatecznem oczyszczeniu świadczy też pienienie się takich soków przy cedzeniu na wyparce, oraz przy saturowaniu soku gęstego i utrudnione cedzenie po saturacji soku rzadkiego i soku gęstego.

4) Według dzisiejszego stanu chemji i technologji cukrowniczej soki takie należy uważać za trudniejsze w przerobie, aniżeli oczyszczone dostateczną ilością wapna; trudności mogą wystąpić: przy zagęszczaniu soków (pienienie się, zarastanie powierzchni ogrzewalnej), przy gotowaniu (trudne ewent. zimne gotowanie); trudno będzie otrzymać prawdziwie ładne cukry białe konsumcyjne i dobre mączki żółte; ilość melasu, a więc i strata cukru w melasie, prawdopodobnie, wzrośnie.

5) Należy się też spodziewać znacznych trudności przy cedzeniu soków zdefekowanych teoretyczną dawką, o ile do cedzenia mają być używane zwykłe błotniarki; normalna wielkość powierzchni cedzenia (w polskich cukrowniach ok. 40 m^2 na 1000 *q* buraków na dobę) okaże się, zapewne, niewystarczającą. Przy przerobie nieco nadpsutych buraków, trudności cedzenia wystąpią ze zdwojoną siłą, a zastosowanie zwykłego sposobu zaradzenia złemu, użycie większej ilości wapna, wobec braku gazu saturacyjnego i kotłów saturacyjnych, nie będzie możliwe.

6) Zastosowanie do saturacji gazu siarkawego poprawia zabarwienie soków, ale soki są zawsze jeszcze znacznie silniej zabarwione, aniżeli soki ze zwykłą dawką wapna, które na II saturacji również poddane zostały siarkowaniu; poza odbarwieniem jakość soków siarkowanych pozostaje bez zmiany, t. j. soki są, podobnie jak przy saturacji węglowej, niedostatecznie oczyszczone.

---

[1]) Doświadczenia każdej serji wykonywane są z tym samym sokiem dyfuzyjnym.

7) Sodowanie soków zmniejsza ilość *CaO* (soli wapniowych), ale poza tem jakość soków pozostaje bez zmiany, t. j. soki są niedostatecznie oczyszczone.

8) Węgle aktywowane dają znaczne odbarwienie i pewną poprawę jakości soków, ale koszty takiego oczyszczania są wielokrotnie większe, aniżeli dodatkowej ilości wapna.

9) Soki, niedostatecznie oczyszczone teoretyczną dawką wapna, ale potraktowane dodatkową ilością wapna i odsaturowane, nie różnią się od soków, które otrzymały na defekacji zwykłą dawkę wapna.

10) Z wykonanych doświadczeń wolno wyprowadzić wniosek, że w oczyszczaniu soków przy użyciu zwykłej dawki wapna poważną rolę odgrywa adsorbcja pewnych niecukrów, — głównie zapewne soli wapniowych pewnych kwasów o wysokim ciężarze cząsteczkowym (koloidalnych lub półkoloidalnych) — przez powstający na saturacji węglan wapniowy.

11) Jest rzeczą wątpliwą, ażeby ujemne strony oczyszczania soków teoretyczną dawką wapna zostały przewyższone lub choćby zrównoważone przez oszczędności, wypływające z użycia mniejszej ilości wapna, z odstawienia pieca wapiennego i t. d. Dotyczy to szczególniej cukrowni polskich, które płacą wysoką cenę za buraki (za zawarty w nich cukier), mają tanie wapno (własnej produkcji) i gaz saturacyjny, a produkują prawie wyłącznie cukier biały konsumcyjny, wysokiej jakości.

Kończąc, ośmielamy się wypowiedzieć zdanie, że racjonalne rozwiązanie sprawy oczyszczania soków nie leży ani w stosowaniu *„maximum"* wapna, jak to w pewnych cukrowniach było lub jest praktykowane, ani też w używaniu *„minimum"* wapna, t. j. teoretycznej dawki, jak to proponuje p. Teatini, lecz w użyciu takiej *właściwej dawki*, która — zgodnie z zasadą umiaru technologicznego — da najniższe ostateczne koszty produkcji. Dla cukrowni polskich dawką taką, przy zastosowaniu defekacji „wstępnej" lub „powolnej", będzie, praktycznie biorąc, ok. 1,5% *CaO* na buraki, z możliwością zejścia w pewnych przypadkach do 1,0 — 1,2%.

Już po przygotowaniu pracy niniejszej do druku, otrzymaliśmy od prof. Teatini'ego informacje, dotyczące zastosowania defekacji teoretyczną dawką wapna w praktyce fabrycznej w wykonaniu, propagowanem przez niego pod nazwą „Teatini intégral". Z informacyj tych wynika, że w czasie kampanji ostatniej sposobem tym pracowało 6 cukrowni. Wyniki pracy mają być zupełnie dobre, przy gotowaniu, krystalizacji i wirowaniu niema trudności, cukier otrzymuje się dobry. Prof. Teatini przypuszcza, że zachodzi różnica w pewnych szczegółach oczyszczania, stosowanych przez nas, w porównaniu z wprowadzonemi przez niego w fabryce. (W doświadczeniach naszych kierowaliśmy się wskazówkami, podanemi przez Teatini'ego w broszurze: „Du maximum au minimum de *CaO*").

Takie wyniki pracy fabrycznej, które w najbliższych latach prawdopodobnie będą potwierdzone z innych źródeł, niekoniecznie stoją w sprzeczności z naszemi wywodami.

Doświadczenia nasze nie zaprzeczają możliwości pracowania w fabryce przy użyciu teoretycznej dawki wapna, świadczą tylko, że soki, oczyszczone teoretyczną dawką, są gorsze, aniżeli przy użyciu normalnej dawki, wskazują na pewne trudności, które występują na stacjach oczyszczania i wyparki i przewidują dalsze trudności przy gotowaniu i krystalizacji. Ce-

lem pracy było *porównanie* wyników oczyszczania teoretyczną i zwykłą (1,5%) dawką wapna; porównanie wypadło na niekorzyść teoretycznej dawki. Najbliższa przyszłość rozstrzygnie, czy pesymistyczna prognoza, stawiana przez nas, okaże się słuszną czy też nie. Może się też okazać, że w pewnych przypadkach lepiej się będzie kalkulować (gdyż o to ostatecznie chodzi) teoretyczna dawka, w innych — zwykła. Centralne Laboratorjum Cukrownicze chętnie przyjmie, w miarę możności, udział w dalszych badaniach i ma zamiar, w czasie najbliższej kampanji przeprowadzić doświadczenie na większą skalę z tem, żeby doprowadzić przerób aż do otrzymania cukru białego i melasu.

STRESZCZENIE.

W cukrowni doświadczalnej Zakładu Technologji Węglowodanów na Politechnice wykonano przy udziale pp. inż. R. Krzętowskiego, W. Jurewicza, Wł. Żero i M. Głowackiego, liczne doświadczenia nad oczyszczaniem soków przy użyciu na defekacji „teoretycznej" dawki wapna, t. j. takiej ilości, jaka wystarcza do doprowadzenia soku do *pH* ok. 11,0 (alkaliczność ok. 0,07); po odcedzeniu sok poddawany był saturowaniu do alkaliczności ok. 0,01 i t. d. Użycie wapna wyniosło ok. 0,2% *CaO* na sok. Dla porównania oczyszczano ten sam sok zwykłą dawką wapna (1,5% *CaO*) z zastosowaniem defakacji wstępnej.

Wyniki porównawczych doświadczeń zestawione są w Tablicach I, II, III, IV i V. Wyniki wszystkich doświadczeń, prowadzonych z różnemi, gorszemi i lepszemi, sokami, zgodnie prowadzą do następujących wniosków:

1) soki, oczyszczone teoretyczną dawką, są znacznie gorsze, aniżeli oczyszczone 1,5% *CaO*, a mianowicie:

2) zabarwienie tych soków jest ok. 2 razy wyższe,

3) zawartość soli wapniowych ok. $2^1/_2$ razy większa,

4) spółczynnik nieczystości (ilości niecukrów na 100 *Bx*) o ok. 20% wyższy,

5) stosunek niecukrów organicznych do popiołu znacznie wyższy,

6) soki takie gorzej się cedzą po saturacji i silnie się pienią przy zagęszczaniu.

Zastosowanie na saturacji SO_2 zamiast CO_2 daje znaczny efekt odbarwienia, ale takiemuż odbarwieniu ulega i zwykły sok traktowany na II saturacji SO_2; ilość soli wapniowych i spółczynnik czystości nie ulegają poprawie. (Tablica VI). Sodowanie zmniejsza ilość soli wapniowych, ale poza tem jakość soku nie poprawia się.

Węgiel aktywowany, w ilości 0,15% (carborafina), znacznie odbarwia sok i poprawia spółczynnik czystości, (Tablica VII), ale koszt takiego oczyszczenia jest ok. 10 razy większy, aniżeli koszt wapna.

Oczyszanie dodatkową ilością wapna (ok. 1,3%) daje sok normalnie oczyszczony, taki sam, jak oczyszczony odrazu 1,5% *CaO* (Tablica VII). Potwierdza to przekonanie, że nadmiar wapna, użytego na defekacji, uzupełnia oczyszczanie soków, powodując adsorpcję pewnych niecukrów (soli wapniowych pewnych kwasów wysokocząsteczkowych ewentualnie ciał koloidalnych lub półkoloidalnych) przez węglan wapnia, powstający na saturacji w postaci silnie rozproszonej.

Soki, oczyszczone teoretyczną dawką, należy uważać za trudniejsze w przerobie; trudności mogą wystąpić: przy zagęszczaniu (pienienie się,

osady) przy gotowaniu (ciężkie gotowanie); trudno będzie otrzymać ładny cukier biały i dobre mączki; zwiększy się zapewne ilość melasu. Należy też przewidywać znaczne trudności przy odcedzaniu po defekacji. Jest rzeczą wątpliwą, ażeby oszczędności na wapnie i t. d. zrównoważyły ujemne strony użycia teoretycznej dawki wapna.

Le chaulage unique avec la dose théorique de chaux.

par le Professeur K. SMOLEŃSKI et l'Ingénieur M. WERKENTHIN.

R é s u m é.

A la sucrerie expérimentale de la Faculté de Technologie des Hydrates de Carbone à l'Ecole Polytechnique de Varsovie on a effectué avec la participation des ingénieurs R. Krzętowski, W. Jurewicz, Wł. Żero et M. Głowacki de nombreuses expériences sur l'épuration des jus en employant pour le chaulage la dose „théorique" de chaux, c. à. d. une quantité suffisante pour amener les jus au pH env. 11,0 (alcalinité env. 0,07); après filtration le jus a été soumis à la carbonatation jusqu'à l'alcalinité d'env. 0,01 etc. L'emploi de la chaux a été d'env. 0,2 gr de CaO pour 100 gr de jus. Pour établir une comparaison on a épuré le même jus en employant la dose ordinaire de chaux (1,5⁰/₀ CaO) tout en appliquant le préchaulage.

Les résultats de ces expériences comparatives sont présentés dans les Tableaux I, II, III, IV et V. Les résultats de toutes les expériences faites avec différentes qualités de jus, inférieures et supérieures, aboutissent uniformément aux conclusions suivantes:

1) les jus épurés avec la dose théorique de chaux sont bien inférieurs à ceux épurés avec 1,5⁰/₀ de CaO, et notamment:

2) la coloration est d'env. 2 fois ¹/₂ plus grande,

3) la teneur en sels de chaux est d'env. 2 fois ¹/₂ plus élevée,

4) le coefficient d'impureté (quantité de non-sucre pour 100 Brix) est d'env. 20⁰/₀ plus élevé,

5) le rapport du non-sucre aux cendres est beaucoup plus élevé,

6) ces jus filtrent moins bien après carbonatation et forment beaucoup plus de mousse à l'évaporation.

L'emploi à la carbonatation de SO_2 au lieu de CO_2 produit une décoloration plus sensible, mais une même décoloration est également obtenue pour le jus ordinaire traité à la deuxième saturation par le SO_2; quant à la quantité de sels de chaux et au coefficient de pureté, ils ne subissent pas d'amélioration (Tableau VI). L'introduction de soude diminue la quantité de sels de chaux, sans améliorer cependant la qualité des jus.

Le charbon actif, en quantité de 0,15⁰/₀ (carboraffine) décolore sensiblement le jus et en améliore le coefficient de pureté (Tableau VII), mais les frais de ce mode d'épuration sont d'env. 10 fois plus élevés que ceux avec emploi de chaux additionnelle.

L'épuration avec la dose supplémentaire de chaux (env. 1,3⁰/₀) donne un jus normalement épuré, de même qualité que celui obtenu en employant directement 1,5⁰/₀ de CaO. Cela ne fait que renforcer la conviction que l'excès de chaux employé au chaulage complète l'épuration des jus en produisant l'adsorption de certains non-sucres (sels de chaux de certains acides à haut poids moléculaire, éventuellement corps colloïdaux ou sémi-col-

loïdaux) par le carbonate de chaux formé à la carbonatation à l'état fortement dispersé.

Les jus épurés par la dose théorique de chaux doivent être considérés comme étant plus difficiles à travailler; les difficultés peuvent apparaître à l'évaporation (formation de mousse, de dépôts) et à la cuite (cuite difficile); on aura de la peine à obtenir du beau sucre blanc et des sucres arrière-produits de bonne qualité; la quantité de mélasse augmentera probablement. On doit prévoir d'autre part de notables difficultés lorsqu'il s'agira de la filtration après le chaulage. Il est fort douteux que les économies réalisées par l'emploi de quantités moindres de chaux, etc. soient compensées par les inconvénients résultant de l'emploi de la dose théorique de chaux.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Kwiecień 1935 r.

V.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. WŁ. ŻERO.

Rozpuszczalność wapna w wodzie i w roztworach sacharozy*).

Rozpuszczalność wapna w *wodzie* była przedmiotem badań Herzfeld'a, Maben'a, Guthri'ego. Rozpuszczalność ta jest wogóle nieznaczna (w 20° ok. 0,12 *g* CaO w 100 cm^3), a ze wzrostem temperatury — spada. Oddawna było wiadomo, że w *roztworach sacharozy* rozpuszczalność wapna jest znacznie większa, co tłumaczono powstawaniem rozpuszczalnych w wodzie cukrzanów wapniowych. Ściślejsze badania, dotyczące rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w zależności od różnych czynników, wykonane były przez Claassen'a[1]). Na zasadzie licznych pomiarów autor ten doszedł do następujących wniosków: 1) rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy maleje ze wzrostem temperatury, 2) wzrasta ze wzrostem stężenia sacharozy, 3) zależy od ilości dodanego wapna, wzrastając (do pewnych granic) ze zwiększeniem nadmiaru wapna, 4) przy użyciu suchego tlenku wapnia przechodzi do roztworu więcej wapna, aniżeli przy użyciu wodorotlenku. Przyjęty doniedawna powszechnie pogląd, dopatrujący się przyczyny zwiększonej rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w powstawaniu rozpuszczalnych cukrzanów wapniowych, został w ostatnich latach zaatakowany przez van Aken'a[2]), który neguje wpływ chemicznej reakcji tworzenia się cukrzanów i tłumaczy rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy adsorpcyjną peptyzacją silnie rozproszonego układu CaO (otrzymanego przez wypalenie $CaCO_3$)[3]), w której sacharoza

*) Praca przedstawiona na IV Międzynarodowym Kongresie Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych, Bruksela, Lipiec 1935 r. Gaz. Cukr. **77**, (1935), 277.

1) Ztschr, d. Ver. deutsch. Zuckerind., **61** (1911), 489—509.

2) Kalk - Suiker, Dissertation, Delft (1930).

3) Pogląd Kohlschütler'a, Ztschr. Elektrochem., **25** (1919), 159,

odgrywa rolę peptyzatora i stabilizatora. Podobną opinję wypowiada Dědek[1]). Saalmann[2]) zajmuje stanowisko pośrednie. Oryginalny punkt widzenia zajmuje Dubourg[3]), który, pozostając na gruncie chemicznego rozumienia procesu, tłumaczy pewne anomalje, występujące przy rozpuszczaniu wapna w roztworach sacharozy, przypuszczeniem o powstawaniu na powierzchni cząstek rozpuszczanego wapna powłoczki nierozpuszczalnego cukrzanu trójwapniowego, znajdującego się w równowadze z rozpuszczalnemi cukrzanami w roztworze.

Nie negując możliwości wpływu zjawisk koloidalnych, jako towarzyszących rozpuszczaniu się wapna w roztworach sacharozy, nie mogliśmy pogodzić się ze skrajnem stanowiskiem zajętem przez v. Aken'a i Dědek'a, pozostając w przeświadczeniu, że w procesie rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy pierwszorzędną rolę odgrywać musi chemiczna reakcja tworzenia się cukrzanów. Sacharoza jest niewątpliwie kwasem, choć niezwykle słabym (stała dysocjacji $K_{20^\circ} =$ ok. 2.10^{-13}) [4]). Rozpuszczanie się wapna w roztworach sacharozy winno więc być zjawiskiem analogicznem do rozpuszczania się trudno rozpuszczalnych w wodzie zasad w roztworach słabych kwasów. Odchylenia od najprostszej zasady, według której ilość rozpuszczonej zasady winna być proporcjonalna do ilości użytego kwasu, mogła, jak się nam zdawało, znaleźć wytłumaczenie w niezwykłej słabości sacharozy jako kwasu.

Badania więc nasze miały głównie na celu przekonanie się, w jakiej mierze w zjawisku rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy bierze udział reakcja powstawania cukrzanów. Badania nasze rozpoczęliśmy od serji doświadczeń, dotyczących rozpuszczalności wapna w czystej wodzie.

Dla ścisłości zaznaczamy, że wszystkie doświadczenia, opisane w pracy niniejszej, wykonane były z *wodorotlenkiem wapniowym*, używanym w postaci mleka wapiennego, o ściśle oznaczonej (metodą fenolową) zawartości CaO, właściwie $Ca(OH)_2$. Wapno, używane przez nas było bardzo czystym CaO, wypalonym z marmuru, o nieznacznej domieszce $CaCO_3$.

I. Rozpuszczalność wapna w wodzie.

Do oznaczania rozpuszczalności wapna w wodzie używaliśmy prostej aparatury, powszechnie do tego celu stosowanej, składającej się z kolby z energicznie działającem mieszadłem, z której zapomocą sprężonego powietrza można było wypychać pewną ilość cieczy z zawiesiną wapna do lejka, umieszczonego (narówni z kolbą) w termostacie, i odcedzać pod próżnią do naczynia, umieszczonego w lodzie. Na 100 cm^3 mieszaniny używaliśmy 1 g CaO w postaci mleka wapiennego. Rozpuszczalność ustalała się po upływie 1—2 godz. Oznaczenia wykonano w temperaturach: 0°, 20°, 40°,

---

[1]) Ztschr. f. Zuckerind. d. Čechoslov. Republ., **54** (1929), 93—99.

[2]) Ztschr, d. Ver. deutsch. Zuckerind., **83** (1933), 963—1041.

[3]) Bullet. de l'Assoc. d. Chim. Sucr. et Dest., **48** (1931), 297—306.

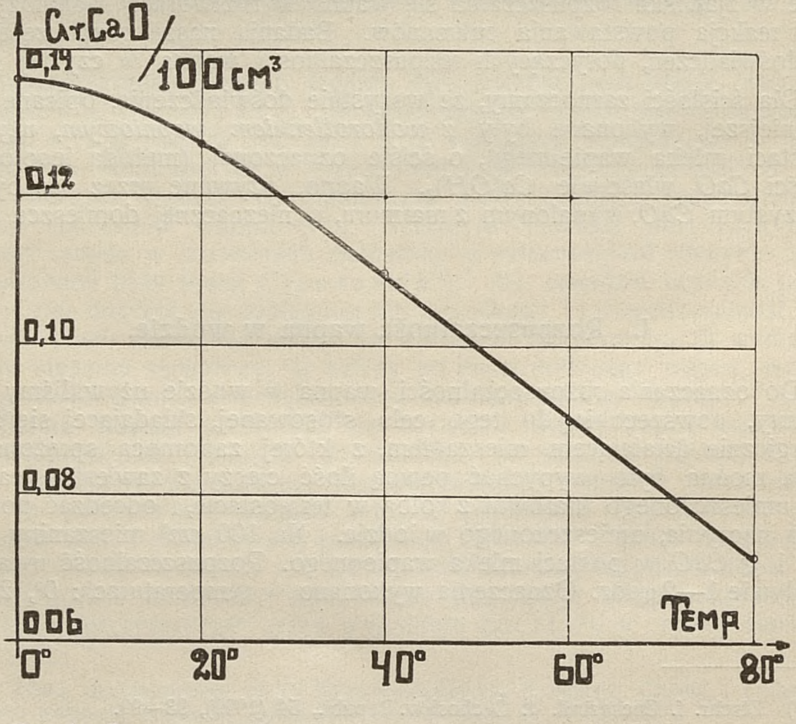
[4]) Potwierdziliśmy to raz jeszcze w ogłoszonej niedawno, wspólnie z p. Wł. Kozłowskim, pracy. *Gaz. Cukr.*, t. **74,** (1934) 206.

TABLICA I.

Rozpuszczalność wapna w wodzie w zależności od temperatury.

Temperatura	Rozpuszczalność		pH_{20° roztworu
	g CaO w 100 cm^3	*g* równoważników w litrze	
0°	0,136	0,049	12,61
20°	0,127	0,046	12,56
40°	0,110	0,039	12,47
60°	0,089	0,032	12,37
80°	0,072	0,026	12,32

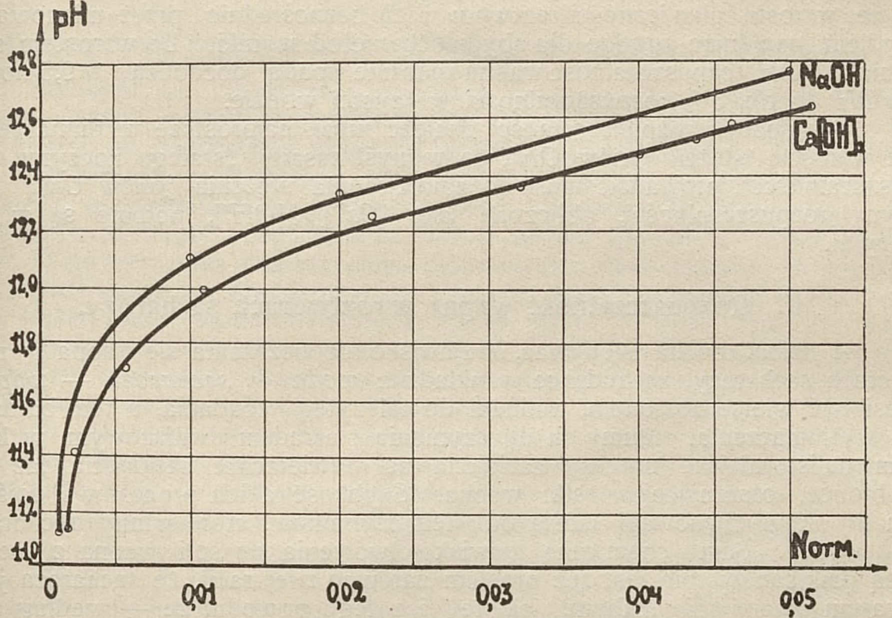
60° i 80°. Dla otrzymanych roztworów wapna oznaczono też *pH* (w 20°) przy użyciu precyzyjnego potencjometru. Wyniki zestawione są w Tabli-



Rys. 1. Rozpuszczalność wapna w wodzie w zależności od temperatury.

cy I i na wykresie Rys. 1 (zależność rozpuszczalności od temperatury) i Rys. 2 (zależność *pH* od stężenia wapna). Na tym ostatnim wykresie

przyrysowano krzywą *pH* roztworów *NaOH*, zapożyczoną z pracy K. Smoleńskiego i W. Kozłowskiego[1]).



Rys. 2. Zależność *pH* od stężenia $Ca(OH)_2$ i *NaOH*.

Znalezione przez nas rozpuszczalności nie różnią się — w granicy błędów doświadczalnych — od znalezionych dawniej przez innych autorów (Maben, Guthrie). Z wykresu Rys. 2, widzimy, że $Ca(OH)_2$ jest zasadą wyraźnie słabszą od *NaOH*.

TABLICA II.

Rozpuszczalność wapna w roztworach NaOH (w 20°).

	Czysta woda	0,02 norm. *NaOH*	0,05 norm. *NaOH*	0,1 norm. *NaOH*	0,2 norm. *NaOH*	0,5 norm. *NaOH*
pH pierwotnego roztworu *NaOH*	—	12,34	12,74	13,06	13,24	13,59
pH roztworu wapna	12,54	12,50	12,74	12,98	13,19	13,54
Rozpuszczalność $g\ CaO/cm^3$	0,127	0,087	0,061	0,030	0,014	0,006
Iloczyn rozpuszczalności	1342.10^{-6}	834.10^{-6}	1030.10^{-6}	878.10^{-6}	684.10^{-6}	648.10^{-6}

[1]) *Ibidem.*

Rozpuszczalność wapna w roztworach *NaOH*. Tablica II podaje rozpuszczalność (w 20°) wapna w roztworach *NaOH* o stężeniach: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,5 normalnych. Zawartość *CaO* w roztworze oznaczano: 1) ze wzrostu alkaliczności roztworu i 2) bezpośrednio przez mianowanie mydłem, znajdując zgodne dla obydwóch metod wyniki. Ze wzrostem stężenia *NaOH* rozpuszczalność wapna znacznie spada, dochodząc w 0,5 norm. *NaOH* do ok. $5^0/_0$ rozpuszczalności w czystej wodzie.

Ten spadek rozpuszczalności znaleźć może najprostsze wytłumaczenie we wzroście stężeń jonów OH', co w myśl zasady „stałego iloczynu rozpuszczalności", prowadzić musi do zmniejszenia stężenia jonów $Ca^{\cdot\cdot}$. Iloczyny rozpuszczalności, obliczone jako $[Ca^{\cdot\cdot}] \times [OH']$, podane są w tablicy II.

II. Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy.

A priori można zgadywać, iż zjawisko rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy, zachodzące w układzie: *woda — sacharoza — wapno*, musi być wielce złożonem, trudnem do należytego zbadania, a tem bardziej do wytłumaczenia. Mamy tu do czynienia z układem dwufazowym, w którym najistotniejsze procesy zachodzą na powierzchni zetknięcia faz lub w błonce, otaczającej cząstki wapna. Szybkość takich procesów i dojście ich do stanu równowagi zależą od wielu czynników, które winny być brane pod uwagę. Samo chemiczne zjawisko tworzenia się soli wapna z sacharozą (cukrzanów) nie jest też prostem zarówno z tej racji, że sacharoza jest kwasem niezmiernie słabym, jak też i z tego powodu, że — według dotychczas powszechnie przyjętego poglądu — sacharoza może tworzyć z wapnem różne cukrzany, o różnej liczbie cząsteczek wapna na cząsteczkę sacharozy; jedne z nich (cukrzany jedno-i dwuwapniowy) uważane są za dobrze rozpuszczalne w wodzie, inne (cukrzan trójwapniowy) — za bardzo trudno rozpuszczalne. Otrzymywanie poszczególnych cukrzanów w czystym indywidualnym stanie jest bardzo trudne, tak iż nie są one dostatecznie zbadane. Wreszcie, w omawianym układzie mogą zachodzić zjawiska koloidalne. Cząstki zawiesiny $Ca(OH)_2$ są bardzo silnie rozproszone i zapewne zdolne do przechodzenia w stan koloidalnego roztworu. Jest też rzeczą wysoce prawdopodobną, że w roztworze cukrzanów mamy do czynienia z cząstkami koloidalnemi. Na silnie rozwiniętej powierzchni zetknięcia cząstek zawiesiny $Ca(OH)_2$ z roztworem cukrzanów mogą zachodzić procesy powierzchniowe, np. adsorpcja i t. p.

Ta wielka złożoność zjawiska wymagać będzie licznych, z różnych stron i z różnych punktów widzenia podejmowanych badań, zanim uda się dojść do wystarczającego wytłumaczenia. Pośpieszne wnioski i przedwczesne uogólnienia w takich sprawach nie są godne polecenia.

1) Równowaga w układzie: wapno — woda — cukier.

Sprawą pierwszą, która winna być poddana dokładnemu zbadaniu, jest pytanie, czy przy zachowaniu wszystkich jednakowych warunków dochodzimy po dostatecznie długim czasie zawsze do tego samego stanu równowagi i jaki jest czas, potrzebny w poszczególnych przypadkach do osiągnięcia równowagi.

Niestety, w pierwszej części naszych badań, których wyniki tu podajemy, niezawsze w dostatecznej mierze liczyliśmy się z dojściem układu do stanu równowagi. Poniżej podajemy pewne wyniki, dotyczące sprawy

szybkości rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy, uważamy je jednak za fragmentaryczne i mamy zamiar powrócić do tej sprawy w dalszych badaniach.

2) Szybkość rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy.

Szybkość ta, jak wogóle szybkość procesów, zachodzących między dwiema fazami, zależy przedewszystkiem od wielkości powierzchni zetknięcia, a więc od powierzchni cząstek $Ca(OH)_2$. Ta znów zależy: 1) od stopnia rozproszenia (powierzchni właściwej) cząstek i 2) od absolutnej ilości $Ca(OH)_2$, przypadającej na pewną objętość roztworu. W miarę biegu rozpuszczania szybkość rozpuszczania winna spadać głównie z dwóch powodów: 1) powierzchnia cząstek ulega stopniowemu zmniejszeniu, 2) roztwór stopniowo zbliża się do równowagi i różnica napięć reakcyjnych (np. różnica stężeń jonów wodorotlenowych) spada, dążąc do zera. Dalszym ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość, a powszechnie znanym, będzie w każdym momencie stopień wyrównania napięć reakcyjnych w fazie ciekłej, a więc energja mieszania. We wszystkich dotychczasowych doświadczeniach stosujemy stale to samo mieszadło, o znacznej a stałej liczbie obrotów. Ważnym czynnikiem winna być temperatura. Wreszcie czynnikiem dużej wagi, z różnych względów, winno być stężenie sacharozy.

Z dotychczasowych naszych badań wynika, że czas potrzebny do ustalenia się równowagi może być różny, w pewnych przypadkach względnie długi (do 3 — 4 godzin), w innych — krótki (poniżej 1 godz.). Czas rozpuszczania przedłuża się: ze wzrostem stężenia sacharozy, z obniżeniem temperatury. Jest rzeczą godną uwagi, że już po upływie 5 min. rozpuszcza się zwykle 85—95% ogólnej ilości zdolnej do przejścia do roztworu, poczem dalszy przyrost zachodzi powoli. To, co tu było powiedziane, dotyczy badań w temperaturze: 0^0, 20^0, 40^0 i stężeń sacharozy od 1,5 $g/100\ cm^3$ do 36 $g/100\ cm^3$. W temperaturach wyższych, w 60^0 i 80^0 przy niższych stężeniach sacharozy (6—18 g w 80^0) rozpuszczalność dochodzi do maximum już po upływie ok. 5 min., poczem przy przedłużaniu rozpuszczania zachodzi *spadek rozpuszczalności*; przy wysokich jednak stężeniach sacharozy (30—36 g w 80^0) i tu zachodzi wzrost rozpuszczalności. Są to wszystko bardzo ciekawe fakty, na które zwracamy uwagę czytelnika. Próbę wytłumaczenia odkładamy do wykonania specjalnych w tej sprawie badań.

3) Wpływ nadmiaru wapna na rozpuszczalność.

Jest faktem, znanym oddawna (Claassen) i potwierdzonym przez kilku badaczy (ostatnio Dubourg), że rozpuszczalność wapna wzrasta ze zwiększeniem nadmiaru wapna użytego do rozpuszczania. Z badań, wykonanych przez nas dotychczas, wynika, że w miarę używania coraz to większego nadmiaru wapna, rozpuszczalność wzrasta coraz to słabiej i przy pewnym nadmiarze ustala się. Ilość wapna, przy którem zachodzi ustalenie się rozpuszczalności, zależy od stężenia sacharozy i da się w przybliżeniu wyrazić, jako odpowiadająca stosunkowi wagowemu wapna (CaO) do sacharozy równemu ok. 1 : 2. Przyrost rozpuszczalności w granicach stosunku od 1 : 6 do 1 : 2 wynosi (w 20^0, dla stężeń sacharozy 6—18 g) ok. 20—30%. Do stałej rozpuszczalności dochodzi się wtedy, kiedy ilość rozpuszczonego wapna w stosunku do użytego jest dostatecznie niska, np. nie przekracza 20%. Ten wielce ciekawy wpływ nadmiaru wapna może znaleźć różne wytłumaczenia. Jednem z nich byłoby przypuszczenie, iż

po rozpuszczeniu pewnej części wapna powierzchnia cząstek wodorotlenku wapniowego staje się „nieaktywną"; Dubourg przypuszcza, że ta „nieaktywność" pochodzi z utworzenia powłoczki nierozpuszczalnego cukrzanu trójwapniowego. Sprawa ta wymaga dalszych obszerniejszych badań, do których obecnie przystąpiliśmy.

4) Wpływ stężenia sacharozy i temperatury.

Główne nasze doświadczenia dotyczą zależności rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy i od temperatury. Zbadaliśmy stężenia sacharozy $C_s = 1^1/_2$, 3, 6, 12, 18, 24, 30 i 36 *g* w 100 cm^3 i temperatury: 0^0, 20^0, 40^0, 60^0 i 80^0. Nie mając jeszcze przed wykonaniem tych badań dostatecznych danych, dotyczących wpływu czasu rozpuszczania i nadmiaru użytego wapna, stosowaliśmy przeważnie czas równy 60 min. i stosunek wapna do sacharozy: dla doświadczeń w 0^0 i w 20^0 równy 1 : 3 (ok. 2 moli CaO na 1 mol sacharozy) i w 40^0, 60^0 i 80^0 — 1 : 6 (ok. 1 mola CaO na

TABLICA III.

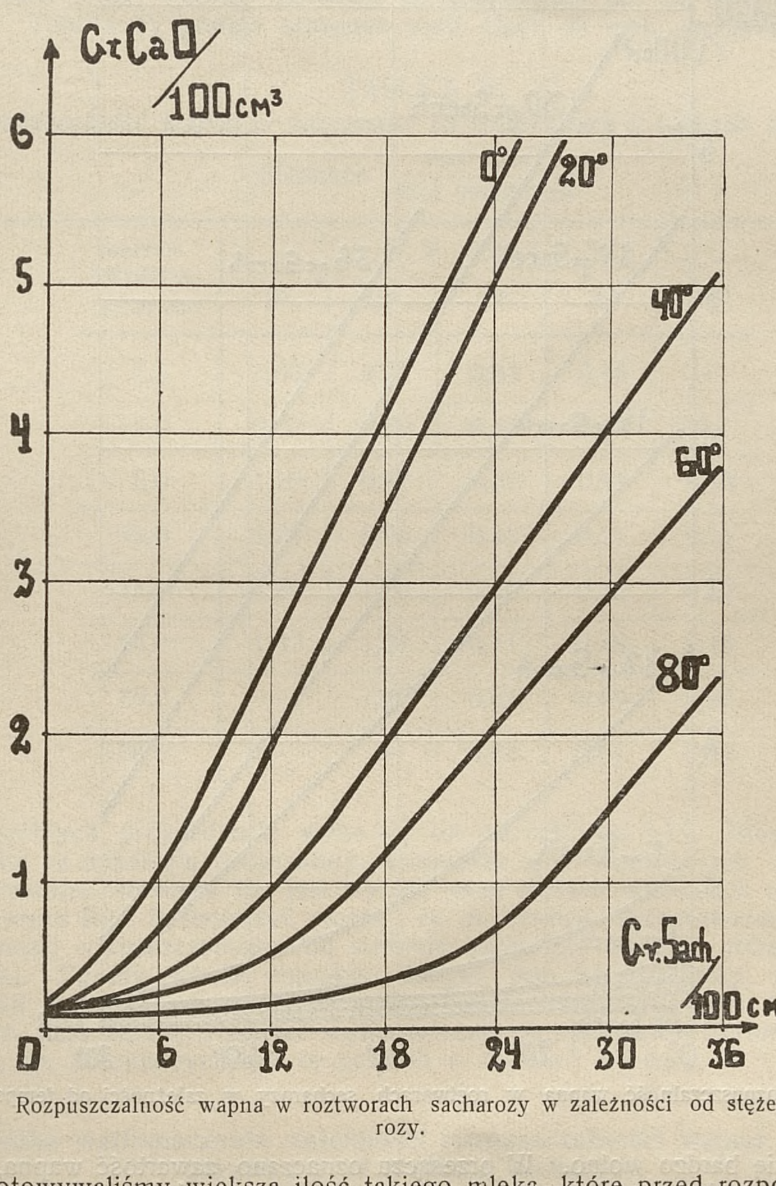
Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od temperatury i od stężenia sacharozy.

g CaO/100 cm^3.

Stężenie sacharozy *g*/100 cm^3	Temperatura				
	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0
0,0	0,136 *pH*=12,61	0,127 12,56	0,110 12,47	0,089 12,37	0,072 12,32
1,5	0,253 *pH*=12,63	0,176 12,49	0,133 12,28	0,119 12,29	—
3,0	0,477 *pH*=12,65	0,281 12,50	0,201 12,30	0,146 12,25	—
6,0	1,173 *pH*=12,61	0,661 12,50	0,311 12,25	0,213 12,17	0,131
12,0	2,539 *pH*=12,60	1,970 12,50	0,937 12,26	0,423 12,18	0,205
18,0	4,141 *pH*=12,62	3,554 12,50	1,943 12,27	1,169 12,17	0,357
24,0	5,207 *pH*=12,60	5,154 12,51	2,825 12,28	1,978 12,23	0,591
30,0	— —	6,967 12,50	4,162 12,26	3,062 12,20	1,415
36,0	— —	— —	5,216 12,26	3,729 12,21	2,502

1 mol sacharozy). Nie we wszystkich doświadczeniach doszliśmy do maximum rozpuszczalności; dotyczy to szczególniej rozpuszczalności w 0° kiedy ilość rozpuszczonego wapna wynosiła powyżej 50% ilości użytego.

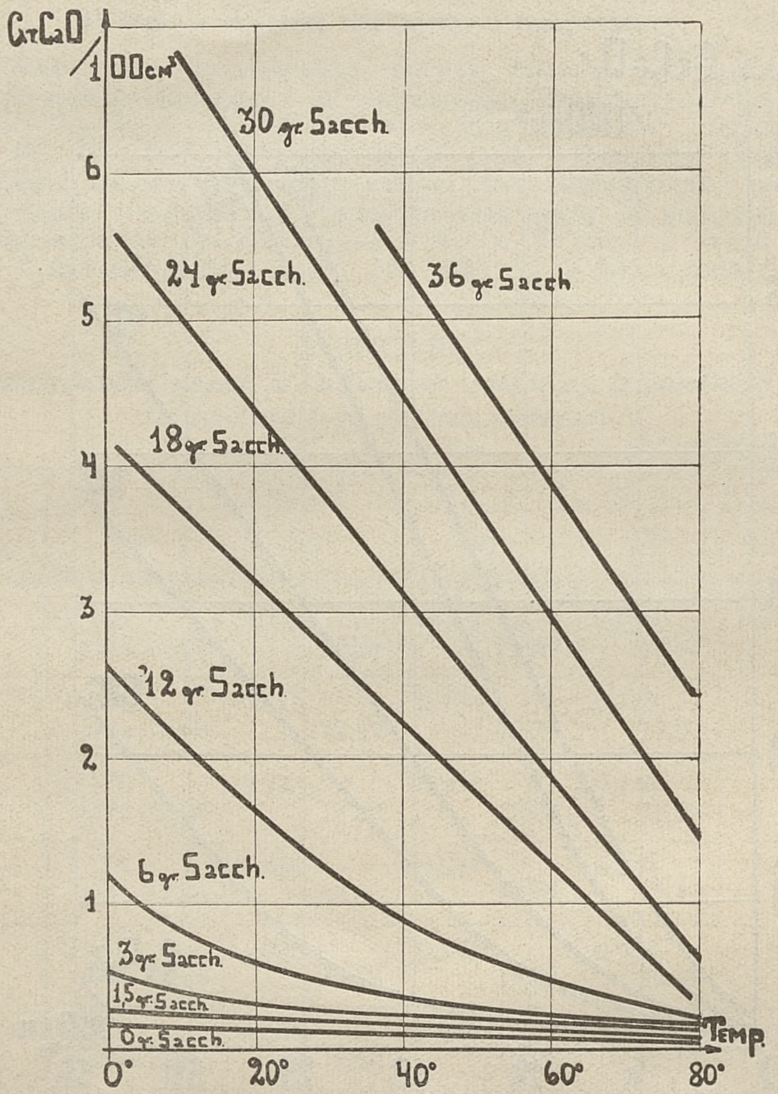
Doświadczenia wykonywaliśmy w aparaturze, wskazanej w jednym z poprzednich rozdziałów. Jako wapna, używaliśmy we wszystkich doświadczeniach mleka wapiennego o ściśle oznaczonej zawartości *CaO*.



Rys. 3. Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od stężenia sacharozy.

Przygotowywaliśmy większą ilość takiego mleka, które przed rozpoczęciem doświadczeń przez czas pewien było przechowywane, iżby „dojrzało", doszło do stałego stopnia rozproszenia cząstek, które wtedy przez czas względnie długi nie ulega zmianie. Potrzebną ilość roztworu sacharozy o znanem stężeniu i potrzebną ilość mleka wapiennego, jedno i drugie tak

obliczone, ażeby po zmieszaniu ich otrzymać potrzebne stężenie sacharozy i wapna, wstawiano do termostatu i przetrzymywano przez czas potrzebny do przyjęcia temperatury, poczem szybko je mieszano i rozpoczynano rozpuszczanie. Przy odcedzaniu roztwory o większem stężeniu sacharozy (powyżej 24 *g* w 100 *cm*³), szczególniej w niskich temperaturach (20° i 0°)



Rys. 4. Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od temperatury.

cedziły się bardzo wolno. W przesączu oznaczano zawartość wapna, mianowaniem wobec metylooranżu, i polaryzację (po uprzedniem zobojętnieniu). Rezultaty wyrażamy wszędzie, według zwyczaju, przyjętego w chemji cukrowniczej, w gramach *CaO* w 100 *cm*³. Dla otrzymanych roztworów oznaczano też dokładnie *pH* w 20°. Główne wyniki podajemy w postaci Tablicy III i w postaci dwóch wykresów (Rys. 3 i Rys. 4), z któ-

rych pierwszy ilustruje *zależność rozpuszczalności od stężenia sacharozy*, a drugi — *od temperatury*. Krzywe tych wykresów zostały graficznie poprawione; dotyczy to głównie wykresu Rys. 4. Z danych tych dochodzimy przedewszystkiem do stwierdzenia raz jeszcze znanego już faktu, iż między stężeniem rozpuszczonego wapna i sacharozy niema stałego stosunku, jakby to miało miejsce dla zwykłych soli. Stosunek ten waha się w szerokich granicach i jest zależny zarówno od temperatury jak od stężenia sacharozy. Tablica IV podaje stosunek moli *CaO* do moli sacharozy w po-

TABLICA IV.

Rozpuszczalność wapna w zależności od temperatury i stężenia sacharozy.

Stosunek $\frac{\text{mol } CaO}{\text{mol sacharozy}}$

Stężenie sacharozy g/100 cm^3	Temperatura				
	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0
1,5	1,03	0,71	0,54	0,48	—
3,0	0,97	0,56	0,41	0,30	—
6,0	1,19	0,67	0,32	0,21	0,13
12,0	1,29	0,96	0,48	0,21	0,11
18,0	1,40	1,20	0,66	0,40	0,12
24,0	1,32	1,31	0,71	0,48	0,15
30,0	—	1,42	0,85	0,60	0,29
36,0	—	—	0,88	0,61	0,42

szczególnych przypadkach; waha się on od 1,42 do 0,11. Stosunek ten wzrasta ze spadkiem temperatury, dochodząc w 0^0 do 1,0—1,4. W każdej temperaturze stosunek ten jest wyższy przy dużych stężeniach sacharozy. Z wykresu Rys. 3 zauważyć można, że w niskich temperaturach krzywa zależności rozpuszczalności od stężenia sacharozy bardziej zbliża się do prostej. Ogólny jednak charakter danych jest tak zawikłany, iż można zwątpić w chemiczny charakter oddziaływania sacharozy, jako kwasu, na wapno, jako zasadę, i szukać wytłumaczenia w zjawiskach fizyko-chemicznych, np. koloidalnych, jak to uczynili v. Aken i Dědek.

5) Próba wytłumaczenia zależności rozpuszczalności wapna od temperatury i od stężenia sacharozy.

W tym stanie rzeczy, nie mogąc pogodzić się z założeniem, że w rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy kwasowy charakter tej ostatniej nie miałby odgrywać roli, doszliśmy do następującej koncepcji. Przy rozpuszczaniu silnych zasad, bardzo trudno lub trudno rozpuszczalnych

w wodzie, w roztworze kwasów (z któremi dają one rozpuszczalne sole) przy użyciu nadmiaru zasady, rozpuszczanie się zasady trwać winno póty, póki *pH* powstającego roztworu nie zrówna się z *pH* roztworu danej zasady w wodzie (w danej temperaturze). Jeżeli do rozpuszczania używamy mocnego kwasu, np. solnego, którego sole z mocnemi zasadami posiadają $pH = 7$, to utworzy się, niezależnie od stężenia kwasu, obojętna sól, poczem rozpuści się jeszcze pewna ilość zasady aż do osiągnięcia wskazanego *pH*. Jeżeli mamy do czynienia ze słabemi kwasami, np. z octowym, których sole t. zw. „obojętne" posiadają *pH* ok. 9,0, i jeżeli *pH* roztworu zasady w wodzie jest wysokie, np. 12,5, to również utworzy się, niezależnie od stężenia kwasu, sól t. zw. „obojętna" i rozpuści się jeszcze pewna ilość zasady. Jeżeli jednak mamy do czynienia z tak niezwykle słabym kwasem, jakim jest sacharoza ($K = 2.10^{-13}$), która może dawać z silną zasadą sole o *pH* powyżej *pH* roztworu tej zasady w wodzie, to rozpuszczalność zasady w roztworze sacharozy winna się zatrzymać po dojściu do tego ostatniego *pH*, przyczem ustosunkowanie się stężenia wapna do stężenia sacharozy może być różne, w zależności od temperatury i stężenia sacharozy.

Chcąc się przekonać, w jakiej mierze koncepcja nasza zgadza się z faktycznym stanem rzeczy, wykonaliśmy oznaczenia *pH* dla roztworów wapna w czystej wodzie, otrzymanych w różnej temperaturze (p. wyżej tablica I) oraz dla roztworów wapna w roztworach sacharozy dla różnych temperatur rozpuszczania i różnych stężeń sacharozy (Tablica III). Dane tych tablic prowadzą do wniosku: 1) *że dla każdej temperatury rozpuszczania pH otrzymanych roztworów jest prawie stałe, niezależne od stężenia sacharozy*, np. dla $t = 20^0$ równe ok. 12,50, i 2) *dla każdej temperatury pH roztworu jest bardzo bliskie* (ale raczej nieco niższe) *do pH roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej temperaturze.*

Na zasadzie tych doświadczeń możnaby wypowiedzieć, słuszną w pierwszem przybliżeniu, zasadę: *niezależnie od temperatury i stężenia sacharozy rozpuszczanie wapna prowadzi do roztworu, którego pH równe jest pH roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej temperaturze.* Ilość wapna, rozpuszczającego się w danych warunkach temperatury i stężenia, możnaby wtedy odnaleźć z tablic, podających *pH* roztworów wapna w roztworach sacharozy. Krzywe zależności rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy, w różnych temperaturach, byłyby *krzywemi „izo-pH-owemi"*, t. j. krzywemi jednakowych *pH* dla różnych stężeń sacharozy. W pracy, wykonanej przez jednego z nas wspólnie z p. inż. Porejko, oznaczyliśmy *pH* roztworów wapna w roztworach sacharozy, dla różnych stężeń obydwu substancyj. Z danych tych ułożyliśmy wykres krzywych izo-*pH*-owych, które mają taki sam bieg, jak krzywe rozpuszczalności.

Powstaje jednak, przy ściślejszem ujęciu sprawy, pytanie, dlaczego w doświadczeniach naszych znajdujemy *pH* przeważnie nieco niższe od *pH* roztworu wapna w czystej wodzie.

Możnaby tu przedewszystkiem szukać wyjaśnienia w tym fakcie, iż w doświadczeniach naszych niezawsze zachowaliśmy warunki dostatecznego nadmiaru wapna i czasu, potrzebne do dojścia do stanu równowagi. W wyższych temperaturach (60⁰), jak o tem mówiliśmy, rozpuszczalność przy przedłużaniu rozpuszczania spada, co znów mogło wywołać pewne obniżenie *pH;* możliwe jest też obniżenie *p*H przez powstanie pewnej ilości słabych kwasów organicznych z rozkładu sacharozy. Zdaje się nam jednak, że istnieje jeszcze inna przyczyna obniżenia *p*H: obecność w roztworze

cukrzanu wapniowego, zmniejszająca rozpuszczalność wapna i *pH* jego roztworów. Wykonaliśmy serję doświadczeń, w których rozpuszczaliśmy wapno w roztworach kwasów względnie słabych, ale znacznie silniejszych, aniżeli sacharoza, a mianowicie: w *kwasie karbolowym* i w *kwasie octowym*, o różnych stężeniach. Sole „obojętne" tych kwasów, ich sole sodowe, mają *pH* następujące: fenolan sodowy — 11,5 w roztworze 0,1 normalnym i 12,0 w roztworze normalnym; octan sodowy — 8,9 w 0,1 norm. roztworze i 9,4 w roztworze normalnym. Wychodząc z ogólnej koncepcji, rozwiniętej na wstępie niniejszego rozdziału, wolno było myśleć, że rozpuszczanie się wapna dojdzie do stadjum utworzenia obojętnych soli, a wobec tego, że ich *pH* jest niższe od 12,0, rozpuści się jeszcze pewna ilość wolnego wapna, aż do *pH* ok. 12,50 (w 20°). Doświadczenia nasze potwierdziły, że rzeczywiście rozpuszcza się tyle wapna, ile trzeba do otrzymania obojętnych soli, niezależnie od stężenia użytego kwasu (od 0,05 *n* aż do 1,0 *n*) plus pewien nadmiar wapna, mniej więcej równy ilości rozpuszczającej się w czystej wodzie. Jednakże *pH* otrzymanych roztworów było niższe od 12,50. Dla rozpuszczania w 0,1 *n* CH_3COOH wynosiło ono 12,47 a dla 1,0 *n* — 12,33.

Wykonaliśmy też doświadczenia z rozpuszczaniem wapna w roztworach octanu wapniowego o stężeniach 0,1 *n* i 1,0 *n*. Otrzymaliśmy wyniki takie same, jak przy rozpuszczaniu wapna w kwasie octowym, i *pH* roztworów: 12,46 i 12,32. Możemy więc myśleć, że przy rozpuszczaniu wapna w roztworach sacharozy winno również następować obniżenie *pH* przez utworzony w roztworze cukrzan wapniowy.

6) Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy zawierających *NaOH*.

Rozumowaliśmy, jak następuje. Jeżeli do rozpuszczania wapna użyjemy roztworu sacharozy z dodaniem *NaOH*, to przy użyciu mniejszych ilości *NaOH*, póki *pH* roztworu *NaOH* jest niższe od *pH* = 12,50 (w 20°), rozpuszczalność wapna winna się zmniejszyć i rozpuścić się winna taka ilość, ażeby *pH* roztworu doszło ostatecznie do 12,50. W miarę wzrostu stężenia *NaOH* rozpuszczalność wapna winna się wtedy zmniejszać. Jeżeli *pH* roztworu sacharozy z ługiem przekroczy 12,50, można się było spodziewać bardzo znacznego obniżenia rozpuszczalności, zgodnie z obniżeniem rozpuszczalności wapna w roztworach *NaOH* (patrz wyżej tablica II). Doświadczenia wykonano dla stężeń sacharozy: 6 *g* i 24 *g* w 100 cm^3 i dla stężeń *NaOH*: 0,02 *n.*, 0,05 *n*, 0,1 *n*, 0,2 *n* i 0,5 *n*. W tablicy V podajemy część otrzymanych wyników. Wyniki tych doświadczeń potwierdziły, w pierwszem przybliżeniu, nasze przypuszczenia. Roztwory sacharozy o stężeniu *NaOH*: 0,02 *n* i 0,05 *n*, których *pH* jest niższe od 12,50, rozpuszczają jeszcze tyle wapna, iż *pH* dochodzi do ok. 12,50. Roztwory o *pH* powyżej 12,50 rozpuszczają jeszcze pewną ilość wapna, a *pH* ich, w granicy błędu, pozostaje bez zmiany[1]). Podobne wyniki otrzymaliśmy dla roztworów sacharozy o stężeniu 24 *g* w 100 cm^3.

Na tem narazie zostały zakończone nasze doświadczenia. Zdając sobie sprawę z licznych luk, jakie można wykryć w wykonanej części pracy, podejmujemy obecnie ich ciąg dalszy. Nie twierdzimy, żebyśmy przez wykonane dotychczas doświadczenia udowodnili ostatecznie, iż przy roz-

---

[1]) Przy tak wysokich *pH*, jak 13 — 13,4, względnie znaczne zwiększenie ilości rozpuszczonej zasady powoduje zupełnie nieznaczną zmianę *pH*.

puszczaniu się wapna w roztworach sacharozy decydującą rolę odgrywa chemiczne zjawisko rozpuszczania się trudno rozpuszczalnej zasady (wapna) w bardzo słabym kwasie (sacharoza). Nie negujemy też udziału w tym procesie zjawisk koloidalnych. Jesteśmy dziś tylko bardziej, aniżeli w chwili rozpoczęcia naszej pracy, przekonani, że w procesie rozpuszczania się wapna

TABLICA V.

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy (6 g w 100 cm³) zawierających NaOH

$t = 20^0$ C

	Stężenie *NaOH*					
	0,0	0,02 norm.	0,05 norm.	0,1 norm.	0,2 norm.	0,5 norm.
pH roztworu sacharozy z *NaOH*	—	11,66	12,11	12,50	12,94	13,42
pH roztworu po rozpuszczeniu *CaO*	12,50	12,50	12,54	12,58	12,92	13,35
Rozpuszczalność wapna $g/100\ cm^3$.	0,620	0,518	0,446	0,414	0,297	0,093

w roztworach sacharozy odgrywa pewną, poważną rolę zjawisko powstawania soli sacharozy z wapnem. Zależność rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy i od temperatury znajduje wyjaśnienie w tworzeniu się roztworów o *pH* równem — (ściślej nieco niższem od) *pH* roztworu wapna w czystej wodzie w danej temperaturze.

Zagadnienie rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy wymaga licznych i obszernych dalszych badań w celu wyjaśnienia różnych, rzeczywistych czy pozornych, „anomalij", towarzyszących temu procesowi.

STRESZCZENIE.

Wapno, którego rozpuszczalność w wodzie jest nieznaczna (ok. 0,12% w 20°), rozpuszcza się znacznie więcej w roztworach sacharozy, tem więcej im niższa jest temperatura i wyższe stężenie sacharozy (Claassen). Tę zwiększoną rozpuszczalność tłumaczono powszechnie powstawaniem rozpuszczalnych w wodzie cukrzanów. Van Aken i Dědek natomiast doszli do przekonania, że rozpuszczanie się wapna w roztworach sacharozy jest koloidalnym procesem adsorpcyjnej peptyzacji wapna, w której sacharoza odgrywa rolę peptyzatora i stabilizatora.

Autorzy wykonali przedewszystkiem pomiary rozpuszczalności wapna w czystej wodzie w zależności od temperatury (0°, 20°, 40°, 60° i 80°), Tablica I i wykres Rys. 1, a następnie oznaczyli *pH* wodnych roztworów wapna o różnem stężeniu, wykres Rys. 2. Oznaczono też rozpuszczalność wapna w roztworach *NaOH* o różnem stężeniu (od 0,02 *n* do 0,5 *n*); rozpuszczalność wapna spada mniej więcej zgodnie z zasadą stałości „iloczynu rozpuszczalności" (Tabl. II).

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy jest, według autorów, zjawiskiem bardzo złożonem; nie można uważać za dostatecznie wyjaśnioną sprawy szybkości tego procesu (czasu potrzebnego na dojście układu do stanu równowagi); wpływ nadmiaru użytego wapna na rozpuszczalność wymaga również dalszych badań.

Autorzy oznaczyli rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy o różnem stężeniu (1,5 *g*; 3,0; 6,0; 12,0; 24,0; 30,0 i 36,0 *g* w 100 cm^3) w różnych temperaturach (0°; 20°; 40°; 60°; 80°). Wyniki zestawione są w Tablicy III oraz w postaci dwóch wykresów: Rys. 3 (zależność rozpuszczalności od stężenia sacharozy) i Rys. 4 (— od temperatury). Oznaczono też *pH* wszystkich otrzymanych roztworów, przyczem okazało się, że dla każdej temperatury rozpuszczania *pH* otrzymanych roztworów jest prawie stałe, niezależne od stężenia sacharozy i bardzo bliskie do *pH* roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej temperaturze. Krzywe zależności rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy w różnych temperaturach są krzywemi „izo-*pH*-owemi".

Oznaczono też rozpuszczalność wapna w kwasie octowym (0,1 *n* i 1,0 *n*) i w roztworach sacharozy zawierających $NaOH$.

Na zasadzie wykonanych pomiarów autorzy dochodzą do przekonania, że rozpuszczanie się wapna w roztworach sacharozy jest przedewszystkiem procesem fizyko-chemicznym rozpuszczania się trudno rozpuszczalnej zasady (CaO) w roztworze bardzo słabego kwasu (sacharozy, K=ok. $2{,}0 \cdot 10^{-13}$) z utworzeniem rozpuszczalnej soli (cukrzanu). Rozpuszczanie się wapna trwa póty, póki *pH* roztworu nie zbliży się do *pH* roztworu wapna w wodzie w tej samej temperaturze.

La solubilité de la chaux dans l'eau et dans des solutions de saccharose.

par le Professeur K. SMOLEŃSKI et l'Ingénieur WŁ. ŻERO.

Résumé.

La chaux dont la solubilité dans l'eau est minime (environ 0,12°/₀ à 20°) se dissout en quantités bien plus considérables dans des solutions de saccharose. La quantité de chaux dissoute est d'autant plus grande que la température est plus basse et la concentration en saccharose plus élevée (Claassen). Cet accroissement de la solubilité a généralement été expliqué par la formation de sucrates solubles dans l'eau, Van Aken et Dědek se sont cependant convaincus que la dissolution de la chaux dans une solution de saccharose est un processus colloïdal de peptisation adsorptive de la chaux, où le saccharose agit comme peptisateur et stabilisateur.

Les auteurs étudièrent tout d'abord la solubilité de la chaux dans l'eau pure en fonction de la température (0°, 20°, 40°, 60° et 80°) (Tableau I et graphique de la fig. 1) et déterminèrent ensuite le pH des solutions aqueuses de chaux à différentes concentrations (graphique de la fig. 2).

On étudia aussi la solubilité de la chaux dans des solutions de NaOH de différentes concentrations (de 0,02 n à 0,5 n); la solubilité de la chaux diminue à peu près conformément au principe de la constance du „produit de solubilité" (Tableau II).

La dissolution de la chaux dans des solutions de saccharose est, selon l'opinion des auteurs, un phénomène très compliqué; la question de la vitesse de ce processus (le temps que le système prend à atteindre son état d'équilibre) ne peut pas encore être considérée comme suffisamment élucidée; l'effet de l'excès de chaux sur la solubilité demande aussi des études ultérieures.

Les auteurs déterminèrent la solubilité de la chaux dans des solutions de saccharose de différentes concentrations (1,5; 3; 6; 12; 18; 24; 30 et 36 gr dans 100 cm³) et à différentes températures (0°, 20°, 40°, 60° et 80°). Les résultats sont donnés dans le Tableau III et sur le graphique de la fig. 3 (solubilité de la chaux en fonction de la température).

On détermina aussi le pH de toutes les solutions obtenues; il se montra que pour chaque température de dissolution, le pH des solutions obtenues est une valeur presque constante qui ne dépend pas de la concentration en saccharose, étant très rapprochée du pH des solutions de chaux dans l'eau pure pour la même température. Les courbes représentant la solubilité de la chaux à différentes températures en fonction de la concentration en saccharose sont des courbes „iso-pH-iques".

On détermina aussi la solubilité de la chaux dans des solutions d'acide acétique (0,1 n et 1,0 n) et dans des solutions de saccharose contenant du NaOH.

En se basant sur les résultats de leurs déterminations les auteurs arrivent à la conclusion que la dissolution de la chaux dans des solutions de saccharose est avant tout un processus physico-chimique de la dissolution d'une base peu soluble (CaO) dans une solution d'acide très faible (le saccharose dont $K = \text{environ } 2 \times 10^{-13}$*) avec formation d'un sel soluble (sucrate). La dissolution de la chaux dure jusqu'à ce que le pH de la solution ne se rapproche du pH d'une solution pure de chaux à la même température.*

VI.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O kwaśnej saponinie buraczanej*).

Substancję, o której tu będzie mowa, wykryłem w 1903 r., pracując, jako chemik, w cukrowni Sumsko-Stepanówka. Mając wtedy zamiar zbadania substancyj białkowych soku buraczanego, próbowałem otrzymać je z soku dyfuzyjnego, przez ogrzewanie tego soku po dodaniu pewnej ilości kwasu mineralnego. Otrzymany strąt, przemyty i wysuszony, ekstrahowałem w celu oczyszczenia spirytusem. Z ekstraktu, po odparowaniu spirytusu, otrzymałem substancję, rozpuszczalną w roztworze *NaOH*, z którego można ją było strącić zpowrotem przez dodanie kwasu; substancja ta miała punkt topnienia ok. 200°. Sposób otrzymania i pewne barwne reakcje zbliżały tę substancję do kwasu buraczano-żywicowego, otrzymanego na parę lat przed tem z soku buraczanego przez Andrlik'a i Votoček'a[1]). Większą ilość tej substancji otrzymałem z osadów, powstających w cukrowniach przy ogrzewaniu soku dyfuzyjnego w zagrzewaczach rurkowych do 80—85°.

Surową substancję udało mi się rozdzielić na zasadzie różnej rozpuszczalności w eterze i t. p., na dwa składniki: 1) dobrze rozpuszczalny w eterze, benzenie, chloroformie, a nierozpuszczalny w rozcieńczonym wodnym *NaOH*, *kwas buraczano-żywicowy*, o p. t. ok. 300°, i 2) nierozpuszczalną w eterze, benzenie i chloroformie, dobrze rozpuszczalną w zimnym spirytusie oraz w roztworze *NaOH* „nową" substancję o p. t. ok. 212°. Obydwie substancje dawały pewne barwne reakcje, właściwe kwasom żywicowym, przy ogrzewaniu między szkiełkami zegarkowemi dawały biały „sublimat" i t. p., co zdawało się świadczyć o zachodzącem między niemi pokrewieństwie.

Główne badania, które doprowadziły do rozpoznania nowej substancji, jako związku sprzężonego kwasu żywicowego i kwasu glukuronowego, wykonane były w 1907 — 1910 r. w pracowni technologji węglowodanów Petersburskiego Instytutu Technologicznego, którego byłem wtedy docentem.

---

*) Praca przedstawiona na IV Międzynarodowym Kongresie Chemji i Technologji Przemysłów Rolnych. Bruksela, Lipiec 1935 r. Gaz. Cukr. **77**, (1935), 308.

[1]) Chem. Centr., 1898, I — 621.

Wyniki ogłoszone zostały, jako „komunikat tymczasowy” w 1911 r.[1]). Badania prowadzone były dalej, aż do 1915 r., dalsze wyniki częściowo podane zostały do wiadomości publicznej na Mendelejewskim Zjeździe Chemików rosyjskich w 1912 r.[2]). Całość pracy referowana była w krótkości na posiedzeniu polskiego Towarzystwa Chemicznego w 1921 r.

W wyniku tych badań przypisałem nowej substancji wzór: $C_{28}H_{44}O_8$, a hydrolizę jej wyraziłem równaniem:

$$C_{28}H_{44}O_8 + H_2O = C_{22}H_{36}O_2 + C_6H_{10}O_7$$
kw. żywicowy + kw. glukuronowy.

1. Otrzymywanie i oczyszczanie substancji.

Dobrym i łatwo dostępnym materjałem do otrzymywania kwaśnej saponiny buraczanej są osady, które tworzą się w rurkach zagrzewaczy soku dyfuzyjnego w cukrowniach. Przy czyszczeniu tych rurek otrzymuje się czarny mazisty osad, składający się, według moich analiz[3]), głównie z substancji białkowej i z magnezowej soli kwaśnej saponiny, której zawartość w osadach tych (po odmyciu resztek soku) wynosi zwykle 20—30%.

Wysuszony osad poddaje się przedewszystkim ogrzewaniu na łaźni wodnej przez ok. 1 godz. z ok. 5% kwasem solnym, użytym w ok. 10-krotnej ilości. Celem tej operacji jest odmycie resztek soku oraz otrzymanie nierozpuszczalnego w wodzie wolnego kwasu (saponiny) z jego soli magnezowej. Nierozpuszczony osad substancyj białkowych i kwaśnej saponiny starannie przemywa się gorącą wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu, poczem osad suszy się i ekstrahuje parokrotnie wrzącym 95% spirytusem. Po odpędzeniu spirytusu i wysuszeniu otrzymuje się *surową saponinę*. Zanieczyszczeniami są: kwas żywicowy, tłuszcze i kwasy tłuszczowe, fosfatydy (lecytyna), fitosteryna i inne lipoidy, które można usunąć, gotując parokrotnie proszek surowej saponiny z mieszaniną eteru i benzenu, w których wszystkie wymienione zanieczyszczenia są dobrze rozpuszczalne[4]). Wśród zanieczyszczeń możliwa jest też obecność: obojętnej saponiny buraczanej i estru etylowego kwaśnej saponiny. W pewnych przypadkach oczyszczaliśmy saponinę dodatkowo, ogrzewając ją na łaźni wodnej z wodą zakwaszoną niewielką ilością (0,1%) kwasu solnego. Otrzymana i oczyszczona wskazanemi metodami saponina jest prawie chemicznie czysta. Otrzymanie jej w krystalicznym stanie jest dość trudne i wymaga utrafienia na pewne warunki, które niezawsze udaje się odtworzyć. Jako rozpuszczalniki nadają się: alkohol etylowy i aceton. W absolutnym alkoholu saponina nawet na zimno jest bardzo silnie rozpuszczalna; roztwór otrzymany na gorąco, po dłuższem staniu zastyga na żelatynowatą masę, z której nie sposób jest oddzielić saponinę. Ze słabszego alkoholu (np. 50 — 60%) saponina „wykrystalizowuje” w postaci „napęczniałej”; z jeszcze słabszego (np. 30—40%) — zastyga w postaci klajstru (gelu). Po dodaniu wody do roztworu w alkoholu lub acetonie wypada objętościowy gelowaty osad, nie nadający się również do oddzielenia. Znośną krystalizację otrzymuje

---

[1]) Zeit. f. physiol. Ch. **71** (1911) 266.

[2]) Biuletyn tego Zjazdu, 1912 r.

[3]) Prof. K. Smoleński. Skład chemiczny osadów z zagrzewaczy soku surowego. Gaz. Cukr. **57** (1925), 699 oraz „Prace C. L. C. w latach 1926—27”, 76.

[4]) Dobre rezultaty daje też uprzednie, przed ogrzewaniem z roztworem kwasu, wygotowywanie osadów z zagrzewaczy z 95% spirytusem, ewentualnie jeszcze z eterem i benzenem.

się dopiero, jeżeli do rozpuszczania na gorąco użyć 90% C_2H_5OH, (licząc 100 cm^3 na ok. 20 g substancji) i przesącz, zabezpieczony od szybkiego stygnięcia, pozostawić na 24 — 48 godz. Otrzymane drobno krystaliczne preparaty dobrze jest raz jeszcze poddać oczyszczeniu eterem, w celu usunięcia niewielkiej ilości estru, jaki tworzy się przy długotrwałem działaniu C_2H_5OH na kwaśną saponinę.

2. Fizyczne własności kwaśnej saponiny.

Zachowanie się względem rozpuszczalników. W zachowaniu się tem uwyraźnia się dwulicowy charakter saponiny, jako substancji, której jedna połowa, kwas żywicowy, jest typowym lipoidem, nierozpuszczalnym w wodzie, a dobrze rozpuszczalnym we właściwych lipoidom (np. tłuszczom) rozpuszczalnikach, jako to: benzen, chloroform, eter, — druga zaś połowa, kwas glukuronowy, posiada właściwości cukrów, — nie rozpuszcza się w benzenie, eterze i t. p., dobrze natomiast rozpuszcza się w wodzie. Kwaśna saponina nie rozpuszcza się, w zwykłem znaczeniu tego słowa, w czystej wodzie. Jeżeli jednak zupełnie czystą saponinę w postaci subtelnego proszku rozcierać przez czas pewien z ciepłą (30°—40°) wodą, to można otrzymać mleczną zawiesinę lub emulsję saponiny w wodzie, przechodzącą przez filtr. Dodanie do takiej emulsji elektrolitów, np. HCl, powoduje koagulację. Jeszcze łatwiej otrzymać taką koloidalną emulsję, jeżeli do wody dodać bardzo nieznaczną ilość $NaOH$. Nie rozpuszcza się również saponina, w zwykłem znaczeniu tego słowa, w węglowodorach, np. w zimnym benzenie, toluenie i t. p. Jeżeli jednak ogrzewać ją przez czas pewien z wysokowrzącemi węglowodorami lub pewnemi ich pochodnemi, np. z nitrobenzenem, to część saponiny przechodzi do roztworu, z którego po dłuższem staniu wydziela się w postaci gelu. Mamy tu więc, podobnie jak w przypadku użycia wody, do czynienia z *koloidalnemi roztworami. Koloidalny charakter* kwaśnej saponiny uwidocznia się także w *pęcznieniu*, jakiemu ulega ona w zetknięciu z wodą (ciepłą) i z węglowodorami. Najlepiej rozpuszcza się saponina w organicznych rozpuszczalnikach, zajmujących pośrednie miejsce między wodą a węglowodorami, w rozpuszczalnikach dobrze rozpuszczalnych w wodzie, jako to: w etylowym i metylowym alkoholu (najlepiej), w acetonie, w lodowatym kwasie octowym, słabiej — w bezwodniku octowym, w fenolu i t. p. W eterze i chloroformie prawie nie rozpuszcza się.

W rozcieńczonych $NaOH$, NH_3 i t. p. saponina przechodzi do roztworu, jako sól; przez zakwaszenie, np. HCl, strąca się jako bezpostaciowy osad. W pirydynie, anilinie, chinolinie i innych zasadach organicznych dobrze się rozpuszcza (przy ogrzaniu). Saponina, strącona z roztworu, np. kwasem z roztworu w $NaOH$, daje *bezpostaciowy osad,* który pochłania z roztworu pewne jego składniki, np. jod (barwiąc się przytem na brunatno-czerwony kolor), barwniki (szczególniej zasadowe), i barwne ciała, co utrudnia otrzymanie zupełnie czystych, bezbarwnych preparatów.

Ogrzewana w rurce saponina, w temperaturze powyżej 200°, topi się i jednocześnie rozkłada z wydzieleniem gazów; przy szybkiem ogrzewaniu w kapilarze daje *punkt topnienia,* dla najczystszych preparatów, 216°—218°. Szybko ogrzana bez dostępu powietrza, np. między szkiełkami zegarkowemi, daje sublimującą białą krystaliczną substancję, podobnie jak kwas żywicowy Andrlik'a, ale pozostawia przytem smolistą resztę. Pali się silnie kopcącym płomieniem, wydzielając charakterystyczny aromatyczny zapach, podobnie jak kwas żywicowy.

Skręcalność właściwą oznaczaliśmy z roztworu w absolutnym alkoholu. Dla najczystszych (krystalicznych) preparatów znaleźliśmy

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +24{,}^{0}7 - 24^{0}{,}9 \text{ dla } c = 5-10 \ g/100 \ cm^3.$$

Mniej czyste preparaty dają wyższe $[\alpha]_D$ dochodzące do 27⁰—30⁰, zapewne z powodu obecności kwasu żywicowego.

Ciężar cząsteczkowy oznaczaliśmy bądź metodą krjoskopiczną, z roztworów w bezwodnym kwasie octowym, fenolu, naftalenie, nitrobenzenie, bądź metodą ebuljoskopową, z absolutnego alkoholu etylowego i acetonu. Roztwory w C_2H_5OH i w acetonie dały wysokie ciężary cząsteczkowe, ok. 1000 do 2000; roztwory w naftalenie i nitrobenzenie nie dały uchwytnego obniżenia punktu zamarzania, były to więc roztwory koloidalne. Roztwory w fenolu dały $M =$ ok. 500, a więc zgodny z najprostszym przyjętym wzorem $C_{28}H_{44}O_8$. Roztwory w bezwodnym kwasie octowym, które dla kwasu żywicowego $C_{22}H_{36}O_2$ dały normalne $M =$ ok. 350, dla saponiny dały ciężar cząsteczkowy znacznie poniżej normalnego, mianowicie ok. 300.

3. Chemiczne własności saponiny.

Reakcje jakościowe. Kwaśna saponina daje cały szereg barwnych reakcyj, z których pewne przypisać należy kwasowi żywicowemu, inne — kwasowi glukuronowemu. Do pierwszych należy zaliczyć, np. następującą: do roztworu saponiny w bezwodniku octowym dodaje się ostrożnie stężonego kwasu siarkowego tak, ażeby otrzymać dwie warstwy; przy ostrożnem ich mieszaniu, w miejscu zetknięcia się warstw ukazuje się barwny pierścień, początkowo różowy, następnie coraz to bardziej karminowy, później szybko zmieniające się barwy: fiołkowa, niebieska, zielona. Reakcje na kwas glukuronowy lepiej się dają wykonać po uprzedniej hydrolizie, np. po gotowaniu roztworu w alkoholu lub kwasie octowym z dodaniem stężonego kwasu solnego lub H_2SO_4. Zresztą, najważniejszą z tych reakcyj, znaną dziś powszechnie reakcję Tollens'a z naftorezorcyną (intensywne błękitno-fiołkowe zabarwienie warstwy eterowej, charakterystyczne dla kwasów heksuronowych), można wykonać bezpośrednio z saponiną. Roztwór, otrzymany przez hydrolizę np. w kwasie octowym, silnie redukuje płyn Fehlinga i daje oprócz reakcji z naftorezorcyną znane reakcje pentozowe: z floroglucyną i z orcyną. Przy wykonaniu hydrolizy w roztworze alkoholowym z 10% H_2SO_4 otrzymuje się łatwy do rozpoznania kwas żywicowy i przesącz, dający reakcje kwasu glukuronowego, jednak nie redukujący płynu Fehlinga (powstaje etyloglukuronid).

Spalanie organiczne najczystszych preparatów, wysuszonych w 100⁰, wielokrotnie powtórzone dało

$$C = 66{,}09; \quad 66{,}12; \quad 66{,}00$$
$$H = 8{,}58; \quad 8{,}60; \quad 8{,}65.$$

co dobrze zgadza się ze wzorem $C_{28}H_{44}O_8$.

Krystaliczne preparaty, wysuszone na powietrzu, traciły po suszeniu w 100⁰ — 6,7%, co prowadziłoby do prawdopodobnego wzoru:

$$C_{28}H_{44}O_8 . 2H_2O$$

Warto zauważyć, że saponina, podobnie jak kwas żywicowy, należy do substancyj, trudno poddających się spalaniu.

Saponina, o której tu cały czas mówimy, jest *kwasem*. Mianowanie w alkoholowym roztworze, wobec fenoloftaleiny, daje 32 cm^3 $^n/_{10}$ KOH na 1 g substancji. Wzór $C_{28}H_{44}O_8$, w założeniu, że substancja zawiera jedną kwasową grupę $-COOH$ (kw. glukuronowego), wymagałby 19,7 cm^3 $^n/_{10}$ KOH. Świadczy to, zdaniem naszem, o tem, że kwas żywicowy Andrlik'a o wzorze $C_{22}H_{36}O_2$ zawiera nie karboksylową grupę $-COOH$, lecz dwie grupy OH, z których jedna (alkoholowa) ulega sprzęgnięciu z kwasem glukuronowym, druga (fenolowa) — pozostaje wolna i ulega mianowaniu, z powodu jednak wielkiej słabości tej kwasowej (fenolowej) grupy zużywa (wobec fenoloftaleiny) tylko ok. 12,5 cm^3 zamiast 19,7 cm^3. Przypuszczenie to zgadza się z wynikiem mianowania kwasu żywicowego.

Sole: sodowa, potasowa i amonowa saponiny są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Roztwory ich posiadają *napięcia powierzchniowe* znacznie niższe od wody i przy wstrząsaniu silnie się *pienią*. Sole wapniowe, barowe i metali ciężkich, otrzymane przez podwójną wymianę z soli sodowej, są w wodzie prawie nierozpuszczalne i strącają się w postaci bezpostaciowych osadów lub gelów. Można też otrzymać sole z zasadami organicznemi, np. z pirydyną, aniliną, z alkaloidami.

Hydroliza kwaśnej saponiny. Hydroliza saponiny zapomocą wodnego roztworu mineralnych kwasów zachodzi dość opornie, głównie — zapewne — z powodu nierozpuszczalności w wodzie. Np. kilkugodzinne gotowanie z 10% H_2SO_4 daje zaledwie ok. 4–5% cukrów redukujących; nieco lepszy skutek otrzymuje się, jeżeli saponinę uprzednio strącić, np. z roztworu w $NaOH$ lub w spirytusie, w postaci silnie rozproszonej. Większą szybkość hydrolizy osiąga się dopiero przez gotowanie saponiny pod ciśnieniem, np. z 1% H_2SO_4 w 130—135° w przeciągu 2—3 godz. Ponieważ kwas glukuronowy jest substancją, względnie łatwo ulegającą rozkładowi pod wpływem ogrzewania w wysokiej temperaturze w kwaśnym roztworze, lepiej jest, zamiast gotować jednym ciągiem 3–4 godziny, przerwać gotowanie, po upływie 1 godz. odcedzić roztwór, a pozostałość zalać świeżą porcją kwasu, powtórnie ogrzewać 1 — $1^1/_2$ godz., odcedzić i powtórzyć to samo raz jeszcze. Przez taką hydrolizę kwasową pod ciśnieniem otrzymuje się jako pozostałą część nierozpuszczoną dość czysty *kwas buraczano-żywicowy*, w ilości 60—65%, który po wysuszeniu wyekstrahowany eterem uzyskuje się w czystej krystalicznej postaci.

Łatwo go było po wysuszeniu w 100°, zidentyfikować: z punktu topnienia, ok. 300°, ze skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{20^\circ} = +78,^0 5$; z analizy elementarnej i z charakterystycznych barwnych reakcyj. Z przesączu, zagęszczonego (pod próżnią), po uprzedniem usunięciu H_2SO_4 zapomocą $Ba(OH)_2$, i zarażonego pyłkiem gotowego laktonu kwasu glukuronowego, po paru dniach stania w eksykatorze, wykrystalizowała znaczna ilość glukuronu, t. j. *laktonu kwasu glukuronowego*. Glukuron został zidentyfikowany przedewszystkiem z niezwykle charakterystycznej, pod mikroskopem, postaci kryształów, z silnej zdolności do redukowania płynu Fehlinga i z charakterystycznych reakcyj barwnych z naftorezorcyną, z floroglucyną i t. d. Po przekrystalizowaniu z wody otrzymano zupełnie czysty glukuron o p. t. 175—176°, i skręcalności $[\alpha]_D^{20^\circ} = +19,^0 1$; przy spalaniu otrzymano: $C = 40,8\%$, $H = 4,6\%$, zgodnie ze wzorem $C_6H_8O_6$. Utlenienie kwasem azotowym dało kwas cukrowy. Wydajność czystego glukuronu wyniosła zaledwie 7—9%; z mianowania zaś uzyskanego roztworu płynem Fehlinga wyliczono ok. 15–18%.

O wiele łatwiej hydroliza zachodzi, jeżeli zamiast w środowisku wodnem, prowadzić ją w roztworze saponiny w alkoholu etylowym lub w kwasie octowym. 1—2-godzinne gotowanie, pod chłodnicą zwrotną, 10 *g* saponiny ze 100 cm^3 90% spirytusu, do którego dodano 5—10 *g* H_2SO_4, wystarcza, ażeby hydrolizę doprowadzić do końca. Z ochłodzonego roztworu po 10—12 godz. wykrystalizowuje znaczna ilość kwasu żywicowego, a przesącz daje charakterystyczne reakcje z naftorezorcyną i t. d., jednakże nie redukuje płynu Fehlinga, gdyż grupa aldehydowa ulega etylowaniu. Również łatwo zachodzi hydroliza w roztworze kwasu octowego ok. 90%-go, do którego dodano nieznaczną ilość stężonego H_2SO_4 lub kwasu solnego; 15—20 min. ogrzewanie w 70°—80° wystarcza, ażeby doprowadzić hydrolizę do końca. Po czterokrotnem rozcieńczeniu wodą odfiltrowuje się po pewnym czasie od nierozpuszczalnego krystalicznego osadu, który jest octanem kwasu żywicowego; przesącz silnie redukuje płyn Fehlinga, daje reakcję z naftorezorcyną i t. p. Ilość kwasu glukuronowego, oznaczonego według redukcji płynu Fehlinga, wynosi w tym przypadku ok. 25—28%. Przy gotowaniu z dość stężonym alkoholowym roztworem *KOH* saponina ulega również hydrolizie, przy której jednak kwas glukuronowy ulega rozkładowi; kwas żywicowy otrzymuje się w postaci soli potasowej. Wykonaliśmy też kilka prób *enzymatycznej hydrolizy*, stosując następujące enzymy, zdolne do rozszczepiania glukozydów: inwertynę, maltazę, emulsynę. Próbowaliśmy również działania zawierającego enzymy osadu, strąconego z soku buraczanego.

W żadnym przypadku nie osiągnęliśmy efektu hydrolizy. Zauważyliśmy kilkakrotnie, że wodne zawiesiny saponiny, pozostawione same sobie przez czas dłuższy, ulegają pewnym „fermentacjom" (pod wpływem trafiających z powietrza grzybków pleśniowych, bakteryj), przez które powstaje z saponiny — buraczany kwas żywicowy.

Pochodne kwaśnej saponiny. Otrzymywaliśmy, według zwykłych sposobów: 1) estry, metylowy i etylowy nie doszedłszy jednak do preparatów analitycznie czystych i 2) octany i benzoesany, których oczywiście istnieć może cały szereg, a których mieszaniny nie udało się nam rozdzielić na indywidualne związki.

4. Wzór i budowa kwaśnej saponiny buraczanej.

Przez opisane badania udowodniliśmy niezbicie, że produktami kwasowej hydrolizy badanej saponiny są: 1) buraczany kwas żywicowy, któremu Andrlik i Votoček przypisali wzór $C_{22}H_{36}O_2$ i 2) kwas glukuronowy, o wzorze $C_6H_{10}O_7$. Licząc się z wyżej przytoczonemi wynikami spalania elementarnego oraz z oznaczeniem ciężaru cząsteczkowego (z roztworu w fenolu), mamy prawo przypisać naszej saponinie wzór

$$C_{28}H_{44}O_8,$$

a reakcję jej hydrolizy wyrazić równaniem:

$$\underset{\text{saponina}}{C_{28}H_{44}O_8} + H_2O = \underset{\text{Kw. żywicowy}}{C_{22}H_{36}O_2} + \underset{\text{kw. glukuronowy.}}{C_6H_{10}O_7}$$

Według tego równania powinno się otrzymywać przez hydrolizę 100 części saponiny: 65% kw. żywicowego (otrzymywaliśmy 60—65%) i 38% kw. glukuronowego. Tego ostatniego otrzymywaliśmy w najlepszym razie 25—28%, uwzględnić tu jednak należy, że w warunkach hydrolizy kwas glukuronowy względnie łatwo ulega rozkładowi.

Wykonaliśmy też oznaczenie ilości kwasu glukuronowego według metody Lefèvre'a-Tollens'a, oznaczając ilość furfurolu i CO_2, wydzielających się przy gotowaniu saponiny z 12%-owym kwasem solnym. Otrzymaliśmy wyniki bliskie do wymaganych przez przyjęty wzór. Co dotyczy *budowy* badanej *saponiny*, to licząc się z tem, że sama saponina nie redukuje płynu Fehlinga, a redukcja występuje dopiero po hydrolizie, winniśmy jej przypisać budowę glukozydową:

$$(C_{22}H_{35}O).\ O.\ \underbrace{CH.(CH\ OH)_3, CH}_{O}.\ COOH,$$

albo, licząc się z wypowiedzianym wyżej poglądem na budowę kwasu żywicowego:

$$(OH)C_{22}H_{34}.\ O.\ \underbrace{CH.(CH\ OH)_3.\ CH}_{O}.\ COOH$$

Budowa kwasu buraczano-żywicowego nie jest jeszcze poznana; można conajwyżej zgadywać, że jest to substancja zbliżona do fitosteryn i do kwasów żywicowych. Przystępujemy obecnie do badań nad budową tej ciekawej substancji.

5. Biochemiczne własności kwaśnej saponiny buraczanej.

Podając w 1911 r. do wiadomości publicznej wyniki badań swych nad opisaną substancją, nazwałem ją „sprzężonym kwasem żywicowo-glukoronowym" albo *„glukoronidem* [1]) *kwasu buraczano-żywicowego"*. Aż do czasu ogłoszenia przeze mnie tej pracy, sprzężone kwasy glukuronowe znane były wyłącznie, jako pewne produkty przemiany materji, występujące tylko w świecie zwierzęcym. Znajdujemy je głównie w urynie ludzkiej, po spożyciu przez człowieka pewnych substancyj, obcych lub szkodliwych dla organizmu.

Miałem więc wtedy prawo napisać: „zbadana substancja jest pierwszym sprzężonym kwasem glukuronowym, otrzymanym bezpośrednio z roślinnego materjału i może być jeszcze jednym dowodem ścisłego związku między sobą procesów biochemicznych, zachodzących w świecie roślin i zwierząt".

W 1912 r. w odczycie na Mendelejewskim Zjeździe Chemików zwróciłem uwagę fizjologów roślinnych na rolę, jaką substancja ta mogłaby odgrywać w życiu roślin, a w szczególe na jej dwulicowy charakter w stosunku do rozpuszczalników, mogący okazywać wpływ na przepuszczalność błony protoplazmatycznej. Wypowiedziałem też wtedy przypuszczenie, że sprzężone kwasy heksuronowe mogą być stadjum pośredniem, prowadzącem od heksoz do pentoz, według schematu:

$$\text{heksoza} \longrightarrow \text{heksozyd (glukozyd)} \xrightarrow[\text{utlenienie}]{} \text{sprzężony kwas heksuronowy}$$

$$\text{(glukuronid)} \xrightarrow[\text{oderwanie } CO_2]{} \text{pentozyd} \longrightarrow \text{pentoza.}$$

W 1913 r. prof. Kobert, znany specjalista w zakresie saponin, ogłosił pracę [2]), w której komunikuje, iż w liściach i korzeniach buraków wy-

---

[1]) Termin „glukoronidy" zaproponowany został przeze mnie dla związków typu „glukozydów", w których cukier zastąpiony jest przez kwas „uronowy" (np. heksuronowy).

[2]) Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock, Bd.V, 1913.

krył dwie nowe saponiny: obojętną i kwaśną, i wypowiada przypuszczenie, że ta ostatnia jest zapewne identyczna z wykrytym przeze mnie glukoronidem buraczano-żywicowym. Na prośbę prof. Koberta (1914 r.) przesłałem mu do badań biologicznych po kilka gramów czystego preparatu swojego glukuronidu i kwasu buraczano-żywicowego. W odpowiedzi prof. Kobert zakomunikował mi, że wykryta przez niego kwaśna saponina jest identyczna z moim glukuronidem, a biologiczne zbadanie mojego bardzo czystego (krystalicznego) glukuronidu wykazało, że posiada on wszystkie biologiczne cechy rzeczywistej *saponiny,* dla której kwas buraczano-żywicowy jest t. zw. *końcową sapogeniną.*

Saponinami nazywamy pewną dość szeroko rozpowszechnioną w świecie roślinnym (w korze, w liściach, w korzeniach) klasę związków organicznych, dość dobrze scharakteryzowanych pod względem biochemicznym, słabo natomiast poznanych pod względem budowy chemicznej. Wiadomo było, że są to związki, zbliżone do glukozydów; przez hydrolizę dają cukry proste oraz pewne inne substancje, zwykle mało rozpuszczalne w wodzie, nazwane *sapogeninami.* Są to najczęściej substancje o charakterze chemicznym obojętnym, ale zdarzają się także kwaśne saponiny. Saponiny dają zwykle z wodą koloidalne roztwory, o znacznie obniżonem napięciu powierzchniowem, zdolne do dawania obfitej piany; pewne z pomiędzy nich stosowane są oddawna do prania delikatniejszych wełnianych tkanin zamiast mydła, jako t. zw. „mydliki". Charakterystyczną ich cechą biochemiczną jest zdolność do wywoływania t. zw. *hemolizy krwi,* t. j. wyjścia hemoglobiny (barwnika krwi) z czerwonych ciałek do otaczającego je roztworu. Dożylne wstrzykiwanie roztworu saponin wywołuje zwykle silne zatrucia organizmu (hemoliza?) Ryby w wodzie, zawierającej choćby nieznaczną ilość saponiny, sną i szybko giną. Wiele saponin jest dość silną trucizną dla człowieka, nawet zażyte doustnie. Pewne z pomiędzy nich stosowane są jako środki lecznicze. Kwaśna saponina buraczana, według prof. Koberta, wywołuje hemolizę krwi i działa trująco na ryby, dla człowieka natomiast przyjęta doustnie nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa. Uznanie glukoronidu buraczano-żywicowego za saponinę rozszerzyło znacznie zakres wiedzy chemicznej, dotyczącej saponin, w szczególe rzuciło nowe światło na kwaśne saponiny, jako na związki, zawierające kwas heksuronowy. Kwaśna saponina buraczana jest dziś saponiną najlepiej poznaną pod względem chemicznym, przez co nadaje się do dalszych studjów biochemicznych.

6. Rola kwaśnej saponiny buraczanej w cukrownictwie.

Saponina zawarta jest w soku buraczanym w ilości dość znacznej, bo ok. 0,3% czyli ok. 12% ogólnej ilości „niecukrów". W baterji dyfuzyjnej częściowo przechodzi do soku, w którym zawartość jej wynosi ok. 0,1%, częściowo pozostaje w wysłodkach i w wodzie dyfuzyjnej. Jest głównym czynnikiem, powodującym pienienie się soku dyfuzyjnego i wód ściekowych (dyfuzyjnej, prasowej). W wodach ściekowych ulega fermentacji, dając kwas buraczano-żywicowy, zawarty w znacznej ilości w wyschniętej pianie tych wód. Szkodliwe działanie cukrowniczych wód ściekowych na ryby w pewnej mierze przypisać należy obecności saponiny. Saponina, zawarta w soku dyfuzyjnym, prawdopodobnie w postaci koloidalnie rozproszonej soli magnezowej, przy ogrzewaniu w zagrzewaczach fabrycznych do 80—85^0 częściowo zostaje skoagulowana razem z substancjami białkowemi, tworząc t. zw. osady w rurkach zagrzewacza. Ogrzewanie soku,

zakwaszonego do pH = ok. 3,0, strąca całkowicie saponinę razem z białkiem. Na defekacji kwaśna saponina ulega prawie całkowicie strąceniu w postaci soli wapniowej, dającej objętościowy bezpostaciowy strąt, utrudniający (na równi ze związkami białkowemi i pektynowemi) cedzenie. Błoto defekosaturacyjne zawiera prawie całą ilość kwaśnej saponiny z soku.

7. Rozpowszechnienie glukuronidów w świecie roślin.

Do roku 1910, jak już wyżej wspomniałem, występowanie „glukuronidów" znane było tylko w świecie zwierzęcym. Kwaśna saponina buraczana była pierwszym glukuronidem roślinnym. Od tego czasu znaleziono w objektach roślinnych wiele innych glukuronidów, głównie wśród glukozydów i saponin. W 1912 r. wykryłem pierwszy [1]), że podstawowym składnikiem t. zw. *związków pektynowych* jest kwas heksuronowy. Późniejsze badania Suarez'a, F. Ehrlich'a i moje wykazały, że jest nim *kwas d-galakturonowy* w bardzo znacznej ilości, obok l-arabinozy i d-galaktozy, zawarty w substancji pektynowej, w postaci polimeru estru metylowego kwasu acetylo-dwugalakturonowego. Jest więc substancja pektynowa również poligalakturonidem. Związki pektynowe, jak wiadomo, należą do związków bardzo rozpowszechnionych w świecie roślin (w miąższu korzeni, owoców i t. d.).

Biochemiczna rola glukuronidów w życiu roślin nie została do dziś dnia wyjaśniona. Przypuszczenie moje, przypisujące heksuronidom rolę produktu przejściowego od heksoz do pentoz (p. w.) znajduje jakby potwierdzenie w tym fakcie, że w związkach pektynowych zawarte są: d-galaktoza, kwas d-galakturonowy i l-arabinoza, trzy substancje cukrowe genetycznie z sobą związane. Dla ciekawości warto odnotować, że odkryty niedawno *kwas askorbinowy*, uznany za substancję identyczną z przeciwskorbutową witaminą *C*, jest także kwasem heksuronowym, spokrewnionym z kwasem galakturonowym.

Pragnąłbym jak najbardziej zachęcić biochemików i biologów do dalszych studjów nad tak wiele obiecującą dziedziną, jaką są niewątpliwie „glukuronidy".

STRESZCZENIE.

Autor przedstawia wyniki swych badań nad kwaśną saponiną, wykrytą przez niego (1903 r.) w soku buraka cukrowego. Substancja ta posiada skład: $C_{28}H_{44}O_8$; hydroliza kwasowa daje: kwas glukuronowy, $C_6H_{10}O_7$, oraz kwas buraczano-żywicowy, $C_{22}H_{36}O_2$ (Andrlik, Votoček, 1900). Saponina ta daje koloidalne roztwory w alkoholu, w węglowodorach oraz w wodzie (w obecności jonów OH'). Roztwór jej soli sodowej posiada niskie napięcie powierzchniowe i silnie się pieni; sól wapniowa strąca się pod postacią gelu. Podobnie jak inne saponiny, substancja ta hemolizuje krew i działa trująco na ryby.

La saponine acide de betterave.

Par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

L'auteur présente les résultats de ses études sur la saponine acide contenue dans le jus de la betterave à sucre, saponine découverte par lui

[1]) Gaz. Cukr., **39** (1913), 409.

en 1903. C'est une substance ayant la composition $C_{28}H_{44}O_8$; son hydrolyse acide conduit à l'acide glucuronique, $C_6H_{10}O_7$, ainsi qu'à l'acide résinique de betterave, $C_{22}H_{36}O_2$. (Andrlik, Votoček, 1900). Cette saponine donne des solutions colloïdales dans l'alcool, les hydrocarbures ainsi que dans l'eau (en présence de ions OH'). La solution de son sel de sodium possède une tension superficielle basse et mousse fortement; son sel de calcium se précipite sous forme de gel. Ainsi que les autres saponines, celle dont il est question hémolyse le sang et exerce une action toxique sur les poissons.

VII.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Metodyka doświadczeń nad różnemi sposobami wykonania defekacji*).

W ostatnich latach pięciu (1930—1935) naukowe placówki cukrownicze w różnych krajach podjęły i przeprowadziły obszerne studja nad względną wartością różnych sposobów wykonania defekacji. Główne prace wykonane zostały: w Berlińskim Instytucie Cukrowniczym przez O. Spengler'a i współpracowników, w Praskim Instytucie przez I. Vondrak'a, w Brneńskim — przez Dědek'a i Vašatko, w Polskiem Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem przez K. Smoleńskiego i M. Werkenthin[1]), w Belgijskiem Towarzystwie Cukrowni w Tirlemont przez Fr. Baerts'a i inn. Metodyka tego rodzaju doświadczeń, naogół względnie prosta, rozmaicie w poszczególnych punktach może być interpretowana. Rozmaitość ta nie pozostaje, oczywiście, bez wpływu na dokładność wyników i wiarogodność wyciąganych z nich wniosków. Większość badaczy ogólnikowo tylko opisała metodykę swoich doświadczeń. Ze swej strony pragniemy dać w artykule niniejszym jasny, choć zwięzły, opis metodyki doświadczeń nad różnemi sposobami wykonania defekacji, metodyki opracowanej przez nas i stosowanej w C. L. C. w ostatnich kilku latach.

Wiemy dobrze, że metodyka nasza nie może rościć pretensji do „doskonałości", przeciwnie, w wielu punktach może być ulepszona lub uproszczona. Z drugiej jednak strony, na zasadzie wieloletniego doświadczenia, możemy z czystem sumieniem twierdzić, że jest ona wystarczająco dobra do celów porównania między sobą różnych sposobów oczyszczania

---

*) Gaz. Cukr., **78**, (1936), 29.

[1]) Gaz. Cukr. **73**, 1933 r., s. 99 i 155; **75**, 1934 r., s. 157 i 195; **77**, 1935 r., s. 233.

soków. Przy obmyślaniu i opracowaniu metodyki kierowaliśmy się następującemi względami: 1) wykonanie wszystkich *procesów* winno możliwie wiernie naśladować wykonanie fabryczne we współczesnych cukrowniach; dotyczy to, oczywiście, tylko czynników istotnych, mających wpływ na wynik procesu; rozpoznanie i trafna ocena tych czynników przedstawia często znaczne trudności; 2) stosowana *aparatura* winna również być zbliżona do fabrycznej, oczywiście bez konieczności niewolniczego naśladowania, 3) *skala* wykonywanych doświadczeń wymaga poważnego zastanowienia; ze względu na koszty doświadczeń i możność wykonywania licznych doświadczeń w przeciągu krótkiego czasu nie może ona być zbyt wysoka, nie może też jednak spadać poniżej pewnego poziomu, koniecznego do dokładnego wykonania manipulacyj w warunkach, zbliżonych do fabrycznych; 4) wszystkie doświadczenia muszą być całkowicie *„odtwarzalne“*, t. j. powtórzone kilkakrotnie winny dawać te same wyniki, w granicy błędów dopuszczalnych; ten punkt jest najistotniejszy we wszelkiego rodzaju badaniach, mających pretensje do naukowej ścisłości, i przeciwko temu punktowi najczęściej, dodamy, grzeszą badania technologiczne; utrzymanie się na wysokości tego punktu wymaga starannego i krytycznego przemyślenia i eksperymentalnego sprawdzenia wszystkich czynników, mogących okazać wpływ na wynik procesu, i trafnej oceny potrzebnego stopnia dokładności każdego z nich; 5) każde doświadczenie winno być *powtórzone* paro- lub kilkakrotnie, a do wniosków użyte przeciętne z dostatecznie „odtworzonych“ prób. W praktycznem wykonaniu tych „idealnych“ punktów, trzeba się liczyć z możliwościami życiowemi, t. j. z kosztami, z posiadaniem tych lub owych aparatów czy przyrządów, z liczbą i kwalifikacjami pracowników, z czasem, przeznaczonym na doświadczenia, z liczbą potrzebnych doświadczeń i t. d. i t. d.

Po krytycznem rozważeniu różnych za i przeciw, doszliśmy do przekonania, iż prawo wyciągania ścisłych i pewnych wniosków z doświadczeń nad różnemi sposobami wykonania defekacji (z pozostawieniem bez zmiany wszystkich czynników oprócz jednego badanego) ma się wtedy tylko, jeżeli do wszystkich porównywanych prób używa się ściśle *tego samego dyfuzyjnego soku.* Dążenie do zachowania tego warunku nadało metodyce naszej pewne swoiste oblicze. Co do *skali* doświadczeń, to otrzymywanie soku dyfuzyjnego nie nadaje się, zdaniem naszem, do wykonania w „mikroskopijnej“ skali i wymaga t. zw. *doświadczalnej fabryczki.* Wykonanie natomiast defekacji, saturacji, cedzenia i t. d. da się, bez uszczerbku dla wyników, wykonać nawet na zupełnie małą skalę, aż do granicy wskazanej przez ogólne zasady. Doświadczenia nasze dzielimy na *serje*, zawierające każda po 4—5 różnych prób. Każda serja trwa 3 doby: pierwszy dzień przeznaczony jest na *otrzymanie soku dyfuzyjnego*, drugi — na *procesy oczyszczania*, trzeci — na *czynności analityczne.* Do wykonania tego programu potrzebne jest 5 jednocześnie pracujących osób. W przeciągu dwumiesięcznej „kampanji“ możemy przeprowadzić w ten sposób 16 seryj i wykonać 70—80 różnych prób. Po tych ogólnych uwagach przechodzimy do szczegółowego opisu metodyki.

1. Przechowanie buraków.

Buraki staramy się otrzymać od cukrowni w pierwszej połowie listopada, z tem iżby w czasie transportu nie zaznały one mrozu. Oprócz stale

nadsyłanych z cukrowni D. buraków wysokiego gatunku, z któremi prowadzimy główne doświadczenia, staramy się mieć co roku kilka innych gatunków buraków, o niższej cukrowości i niższym spółczynniku czystości, w celu porównania wyników oczyszczania soków w zależności od jakości buraków. Możemy tu dodać, iż przy tym samym sposobie oczyszczania lepsze buraki dają zawsze lepsze soki. Prosimy zwykle o nadsyłanie buraków niedawno wykopanych i „normalnych", nieporażonych przez choroby czy szkodniki, nie nazbyt „drzewiastych", nienadpsutych, nienadmarzniętych i t. p. Ponieważ „kampanję" naszą zaczynamy około 1 stycznia i kończymy w pierwszej połowie marca, spada więc na nas obowiązek należytego przechowania buraków w *przeciągu 4 miesięcy.*

Otrzymane buraki, zaraz po ich nadejściu, myjemy w posiadanej płóczce (bębnowej), sortujemy, odrzucając podejrzane egzemplarze, w razie potrzeby czyścimy, t. j. obcinamy prawidłowo główki i ogonki. Potem układamy w dołach, przesypując piaskiem, i przykrywamy matami; nad dołami ustawione są daszki, zabezpieczające buraki od deszczu i śniegu. Warstwy piasku zraszamy niewielką ilością pulweryzowanego 0,1% roztworu kwasu karbolowego. W kilku miejscach dołu ustawione są drewniane rury wydechowe, z termometrami. Codzienne zrana kontrolowana jest temperatura, która waha się zwykle od $+5^0$ do 0^0, rzadko spadając poniżej zera. W razie silnych mrozów przykrywamy buraki dodatkowemi matami, ewentualnie przysypujemy ziemią. Tak zadołowane buraki dają się znakomicie przechować aż do połowy marca; zawartość cukru spada zaledwie o 0,2 — 0,3%, zawartość inwertu w soku wzrasta nieznacznie. Soki, oczyszczone według tej samej metody, w końcu grudnia i na początku marca prawie nie różnią się między sobą.

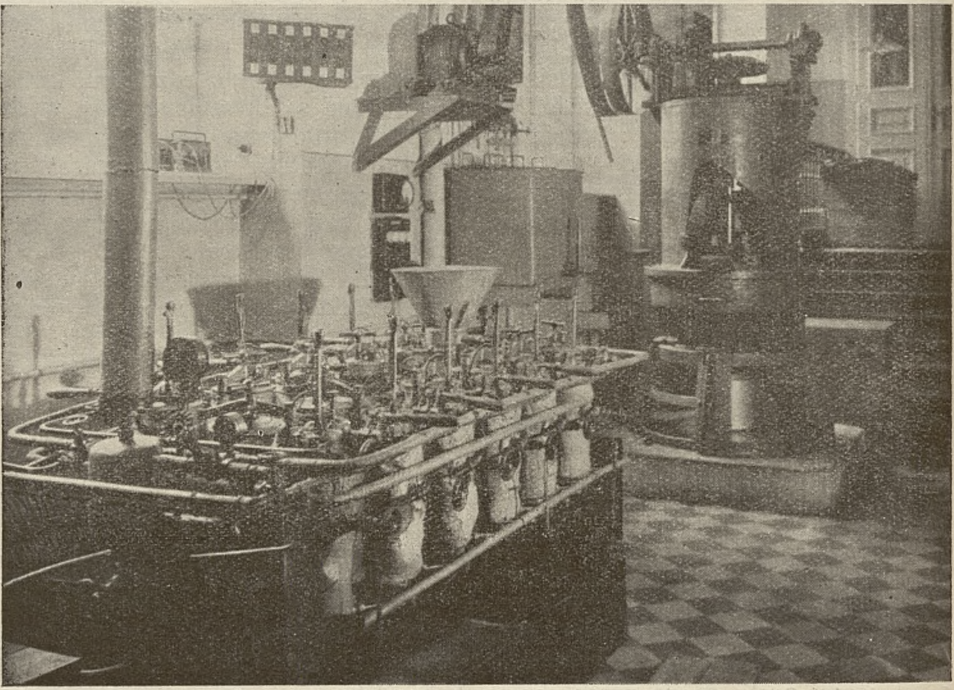
2. Otrzymywanie soku dyfuzyjnego.

Do każdej serji doświadczeń zużywamy ok. 100 — 125 *kg* buraków, świeżo wyjętych z dołu. Buraki te raz jeszcze starannie płóczemy i podajemy w koszach do krajalnicy. Po drodze od płóczki do kosza, kontrolujemy jakość buraków, ale odrzucamy, ewentualnie obcinamy, tylko egzemplarze wyraźnie nadpsute. Nadpsuciu ulegają, jak wiadomo, przedewszystkiem główki i ogonki, które zresztą, nawet w świeżym stanie, są gorszym materjałem, aniżeli „ciało" korzenia. Robiliśmy doświadczenia, w których z tej samej partji długo przechowanych buraków część przerobiliśmy w całości, bez przebierania i obcinania, a z drugiej części usunęliśmy najbardziej zepsute egzemplarze i obcięliśmy psujące się główki i ogonki. Otrzymaliśmy wtedy następujące wyniki:

	Buraki obcięte	Buraki nieobcięte
Czystość soku dyfuzyjnego . . .	92—92,5	91,0
Sok oczyszczony, zabarwienie . .	10—11° *St*;	15—16°
Soli wapniowych, *CaO* na 100 *Bx* .	30—50 *mg*;	165 *mg*
Popiołu na 100 *Bx*	1,11—1,13%	1,30%
Q soku oczyszczonego	95,5—96,0;	95,0.

Do *krajania buraków* posiadamy w doświadczalnej fabryczce (na Politechnice) bardzo dobrą krajalnicę f. Paschena z dociskami. Krajalnica ta (najmniejszy model firmy) jest, niestety, zbyt silna na nasz przerób

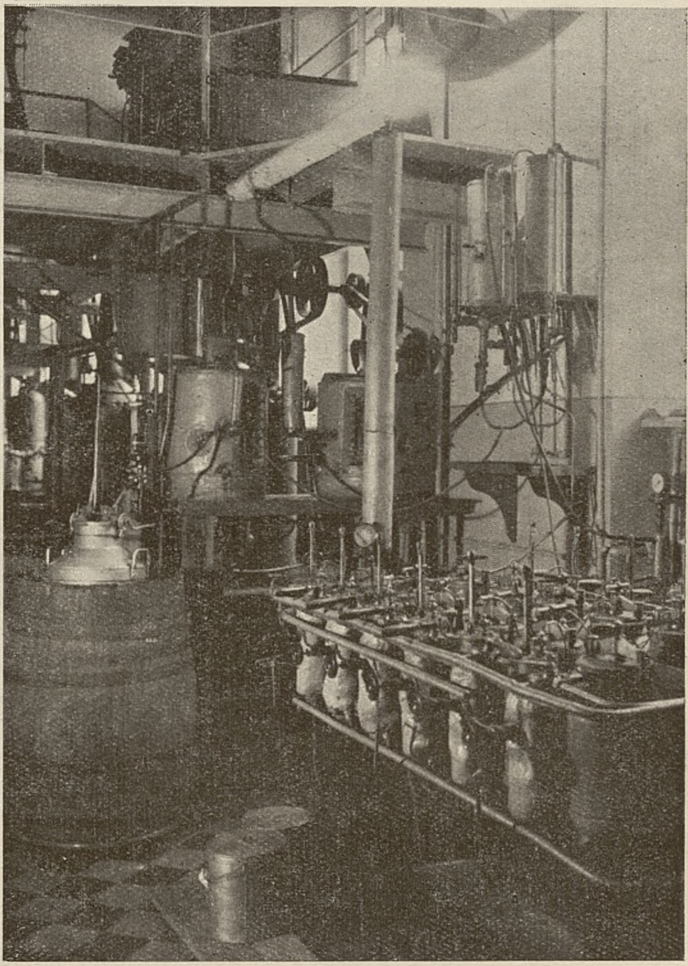
(50 *kg* na godzinę). Radzimy sobie w ten sposób, że pracujemy tylko z jedną ramką nożową i po nakrajaniu porcji krajanki, na każde kilka dyfuzorów, zatrzymujemy krajalnicę. *Noże* stosujemy daszkowe, o podziałce 7 *mm*; ustawienie noży normalnie: odstęp 3,5 *mm*, występ — 4 *mm*. Mając stale dobrze naostrzone noże, otrzymujemy zawsze bardzo piękną, równą, gładką *krajankę*, o znacznej długości, bez grzebieni i miazgi, nawet przy przerobie drzewiastych buraków. Po ukończeniu krajania danego dnia, starannie czyścimy krajalnicę, myjąc ją i dezynfekując (1%₀ formaliną). Ten ostatni i wiele innych dalej wskazanych zabiegów ma na celu otrzymanie soku dyfuzyjnego, w warunkach możliwie aseptycznych, soku jak najmniej zakażonego drobnoustrojami, nadającego się do przechowania przez czas pewien bez śladów zepsucia.



Rys. 5. Baterja dyfuzyjna doświadczalnej fabryczki.

Baterja dyfuzyjna (fotografja Rys. 5 i 6) naszej fabryczki doświadczalnej składa się z 12 naczyń (miedzianych, cynowanych) à 9 *l* każde, z dolnem wyładowaniem, i z tyluż parowych kaloryzatorów. Przed każdem rozpoczęciem roboty (a także po jej danego dnia zakończeniu) myjemy i dezynfekujemy baterję, w czasie jej początkowego ogrzewania wodą, dodając do każdego z pierwszych sześciu dyfuzorów do wody po 100 *cm*³ 1%₀-ej formaliny. Wody używamy wodociągowej (wiślanej, o ok. 10° twardości), uprzednio zagrzanej do 50° C. Ładunek dyfuzora, po lekkiem ubiciu krajanki, wynosi 4,8 *kg* czyli 53,5 *kg/hl*. Czas obiegu baterji wynosi 60—70 min, przyczem podbieranie świeżego dyfuzora trwa ok. 2,5 min, a odciąganie

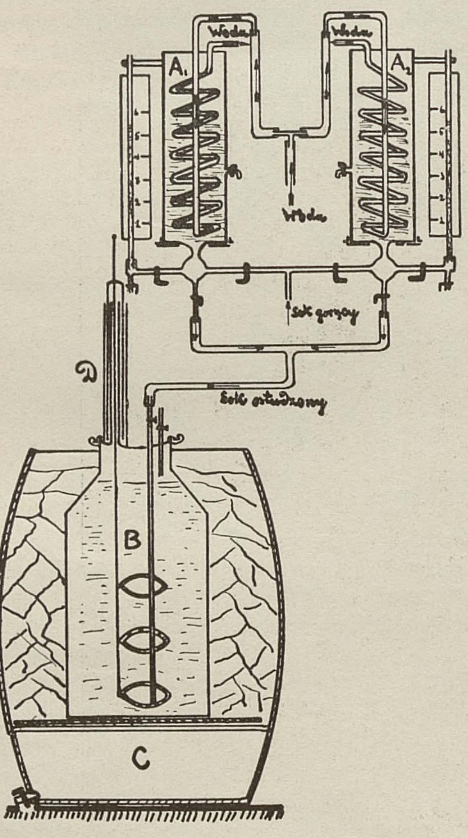
soku ok. 3,5 min. Czas podbierania i odciągania staramy się utrzymać w stałych granicach przez regulowanie ciśnienia wody na baterję. Z pierwszych 9—10 dyfuzorów sok z mierników spuszczamy do kanału (sic!), poczem—po sprawdzeniu czy *Bx* soku doszedł już do normalnego poziomu—zaczynamy pobieranie soku do przerobu.



Rys. 6. Baterja dyfuzyjna doświadczalnej cukrowni (z boku naczynie do zbierania soku).

Z każdego dyfuzora ciągniemy na miernik zwykle 5,5 *l* soku, o temperaturze około 35—40°. Z powodu małej pojemności naczyń, a więc małego przepływu soku, mieliśmy początkowo trudności w prawidłowem grzaniu dyfuzorów i w osiąganiu stale jednakowego układu temperatur w baterji. Ułatwiliśmy sobie robotę przez ustawienie na głównej komunikacji parowej wentyla redukcyjnego i przez zaopatrzenie kaloryzatorów w precyzyjne wen-

tyliki (iglicowe), a wreszcie przez urządzenie sygnalizacji (pomysłu pp. inż. St. Hulanickiego i R. Krzętowskiego), momentalnie wskazującej (czerwone światło) przegrzanie soku powyżej $83-84^0$ z jednoczesnem wyskakiwaniem numeru przegrzanego dyfuzora. Dzięki tym prostym urządzeniom i po nabyciu odpowiedniej wprawy potrafimy utrzymać w baterji zawsze ten sam, przyjęty przez nas, układ temperatur, przyczem maksymalną temperaturę $82^0 - 83^0$ utrzymujemy na 3-ch naczyniach.



Rys. 7. Zbiornik do przechowywania soku dyfuzyjnego.

Pracując we wskazanych warunkach, mamy w wysłodkach ok. 0,5—0,7$^0/_0$ cukru, a odciąg soku, obliczony z danych analitycznych, wynosi zwykle 115 — 120$^0/_0$ (przy wysokocukrowych burakach, o 19 — 20$^0/_0$ cukru).

Kontrola pracy prowadzona jest b. starannie. Analizuje się na cukier przeciętną próbkę krajanki, zebraną ze wszystkich pokolei dyfuzorów do specjalnej puszki ze środkiem dezynfekującym. To samo dotyczy wysłodków. Oznacza się *Bx* soku z każdego miernika.

Zbieranie i przechowanie soku dyfuzyjnego. Według przyjętej przez nas metodyki zbieramy dużą porcję soku, wynoszącą ok. 50 *l* (co jak dalej zobaczymy, pozwala nam wykonać ok. 6 zdublowanych doświadczeń) i przechowujemy ją do następnego dnia. Dbając w dalszym ciągu o otrzymanie soku jak najmniej zakażonego, zaopatrzyliśmy mierniki soku dyfuzyjnego w energicznie działające chłodnice metalowe (Rys. 7), tak iż sok w miernikach szybko ochłodzony zostaje od 35^0-40^0 (temperatury, wyjątkowo sprzyjającej rozwojowi drobnoustrojów) do ok. 20^0. Prócz tego, do każdego miernika, w chwili rozpoczęcia odciągania soku, dodajemy jako antyseptyka toluenu, po 1 cm^3 na każdy *l* soku. Z mierników sok bezpośrednio rurkami, bez zetknięcia się z powietrzem, odprowadzany jest do metalowego zbiornika *B*, o pojemności ok. 50 *l*, przerobionego z naczynia do przewożenia mleka. Zbiornik umieszczony jest w beczce, zaopatrzonej

w dodatkowe dziurkowane dno; przestrzeń między zbiornikiem a bokami beczki zapełnia się drobno tłuczonym lodem. Zbiornik *B* zaopatrzony jest w mieszadło typu, stosowanego w naczyniach kalorymetrycznych; przez podnoszenie mieszadła do góry i opuszczanie można sok dobrze wymieszać, np. po wlaniu każdego miernika, a także następnego dnia przy pobieraniu prób do defekacji. Rączka mieszadła połączona jest ze znanym chemikom „zamknięciem hydraulicznem", wypełnionem toluolem, przez co wykluczone jest zetknięcie soku z powietrzem. Do pobierania prób soku, potrzebnych do doświadczeń, wypycha się go ze zbiornika przez wtłaczanie sprężonego powietrza (pompka rowerowa); powietrze poprzednio przechodzi, w celu odkażenia, przez filtr z watą i przez płóczkę z roztworem nadmanganjanu. Po napełnieniu zbiornika sokiem przechowywano go do następnego dnia w lodzie w temperaturze 0^0.

Sok każdej serji analizowany był dwukrotnie: pierwszego dnia, zaraz po napełnieniu zbiornika, i trzeciego dnia, t. j. w 48 godz. później. Oprócz zwykłych oznaczeń (brixa, polaryzacji i czystości), dodatkowo oznaczano: przewodnictwo elektryczne (λ właściwe przy $c = 2{,}5$ *g* s. s. w 100 cm^3), *pH* i cukier przemieniony. Celem dwóch ostatnich oznaczeń było przekonanie się, czy w przeciągu tych 48 godz. sok nie uległ zmianom pod wpływem drobnoustrojów; przez zmiany te *pH* soku uległoby spadkowi (kwaśnienie soku), inwert zaś — wzrostowi. We wszystkich przypadkach zarówno *pH* (zwykle ok. 6,4 — 6,5) jak cukier przemieniony (zwykle 40 — 60 *mg Cu* z 10 *g* soku) ulegały minimalnej zmianie, prawie leżącej w granicy błędu analitycznego. Świadczy to o tem, że sok dyfuzyjny, otrzymywany i przechowywany według naszej metody, nie ulega zmianie nawet w przeciągu tak względnie długiego czasu jak 2 doby; tem bardziej był zupełnie świeży po upływie 1 doby, dzielącej przygotowanie soku od prób oczyszczania soku. W poszczególnych zaś doświadczeniach, trwających w sumie ok. 4—5 godz,. sok był we wszystkich próbach ściśle tej samej jakości. Pod tym więc względem doświadczenia nasze możemy uznać za wykonane bez zarzutu. Oznaczanie przewodnictwa soku dyfuzyjnego dawało nam dobrą miarę jakości soku: niższemu przewodnictwu odpowiada niższa zawartość popiołu i wyższy spółczynnik czystości zarówno soków surowych jak oczyszczonych.

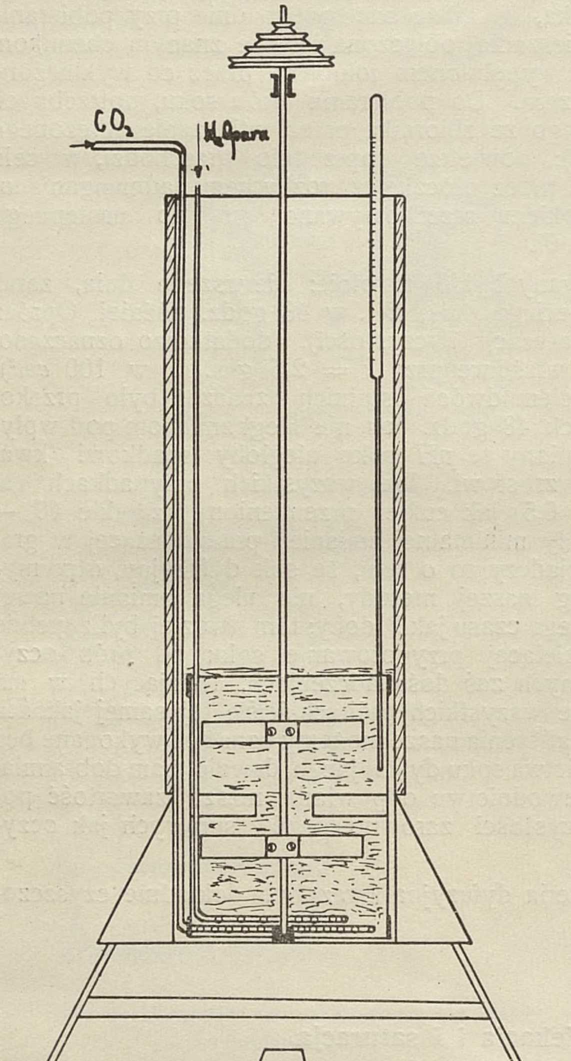
Po ukończeniu pracy baterja dyfuzyjna zaraz była dokładnie czyszczona, myta i dezynfekowana.

3. Defekacja i I saturacja.

Baterja dyfuzyjna naszej doświadczalni odpowiada przerobowi ok. 50 *kg* buraków na godzinę czyli ok. 10 *q* na dobę, pracuje więc w skali ok. 1 : 1000 w porównaniu z rzeczywistą cukrownią. Defekatory i saturatory fabryczki doświadczalnej ustawione są każdy na przerób 3 mierników czyli ok. 15 *l*.

Wykonywanie doświadczeń nad defekacją i saturacją i t. d. w tej samej skali wydało się nam zbyt uciążliwe, kosztowne i t. d.; przyjęliśmy więc, jako odpowiednią skalę, przerabianie w każdem doświadczeniu porcji 3 *l* soku surowego i do tego przerobu dostosowaliśmy dalsze stacje tej „*mikrofabryczki*".

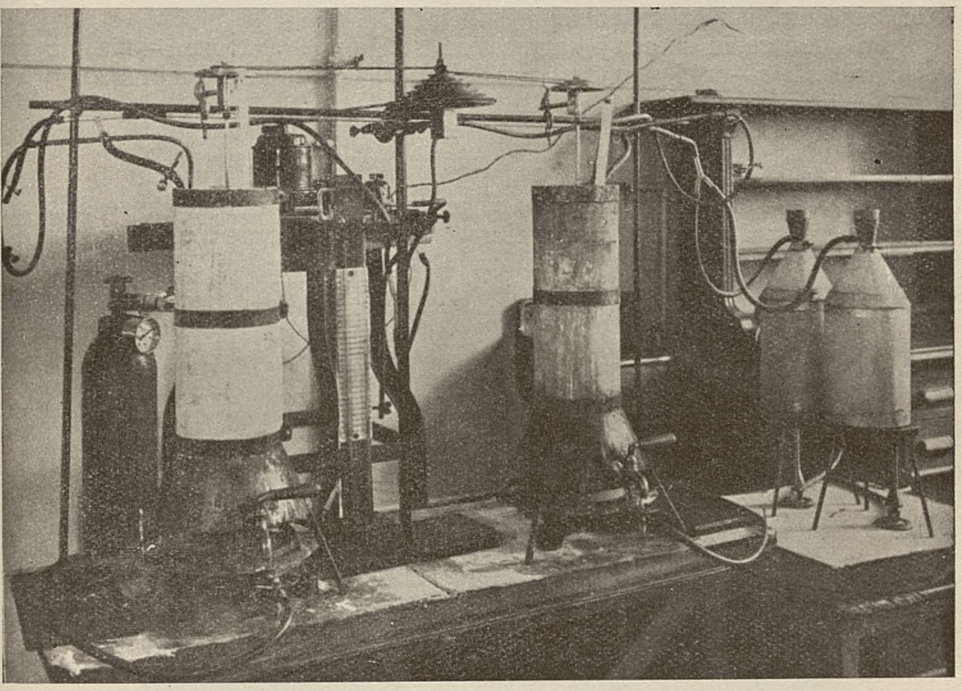
Rys. 8 oraz fotografja Rys. 9 dają pojęcie o prostej aparaturze, stosowanej przez nas na stacji defekacji i I saturacji. Obydwa te procesy wykonywamy kolejno w tych samych kociołkach (Rys. 8), o $H = 50$ *cm*, D=ok. 15 *cm*, h soku=18 *cm* zaopatrzonych w dość energicznie działające mieszadło łopatkowe ($n = 120$) i w dwa barbotery: do gazu saturacyjnego (CO_2 pobierany z bomby) i do pary do ogrzewania. Do ogrzewania soku służy przedewszystkiem silny palnik kuchenkowy, a dodatkowo barboter parowy, zasilany parą z dwóch kociołków laboratoryjnych, widocznych na fotografji. Ogrzewanie soku do 40° uskuteczniališmy, po uruchomieniu mieszadła, tylko palnikiem gazowym, na co trzeba było ok. 4 min. czasu; od 40° do 80° (ewentualnie po defekacji wstępnej) — jednocześnie gazem i parą, ok. 3,5—4,0 min.



Rys. 8. Defeko-saturator doświadczalnej „mikrofabryczki".

Mleko wapienne przygotowywane było zawczasu z bardzo dobrego wapna zakładów „Kadzielnia" (wypalonego z marmuru Kieleckiego) przez lasowanie 200 *g* *CaO* jednym litrem wody i odcedzenie przez sito od niezlasowanych kawałków i grudek. Ilość wolnego *CaO* oznaczana była dokładnie metodą fenolową; wynosiła zwykle ok. 170 *g* *CaO* w *l* mleka. Mleko dodawano do soku, zagrzanego do odpowiedniej temperatury, cylindrem miernym (po dobrem wymieszaniu); przy defekacji „z w y k ł e j" dodawano mleko do soku odrazu, przy t. zw. „p o w o l n e j" — stopniowo, w przeciągu 5 min., przy t. zw. w s t ę p n e j — w przeciągu ok. 1 min. Czas trwania defekacji, jej temperaturę i t. d. zmieniano w zależności od sposobu jej wykonania. *Defekacja „zwykła"*: temperatura soku 80°, czas trwania — 10 min.; ilość użytego wapna — różna, najczęściej ok. 1,5 *g* *CaO* na 100 cm^3 soku surowego; jeżeli stosowano w danej serji różne daw-

ki wapna, to doprowadzano ilość wody we wszystkich próbach do jednego poziomu, odpowiadającego najwyższej dawce, tak iżby rozcieńczenie soku mlekiem we wszystkich próbach było jednakowe. Dla uniknięcia pomyłki ilość dodanego wapna kontrolowano zawsze przez mianowanie soku zdefekowanego (10 cm^3 soku, *n*/1 *HCl* z Kappus'a); otrzymywano zawsze zgodność z obliczoną zawartością *CaO*; temperaturę ściśle regulowano w czasie defekacji na 80°. Przy *defekacji suchej* do soku ogrzanego do temperatury o ok. 5° niższej od 80° (samoogrzewanie się soku przy lasowaniu się wapna!) wprowadzano suche wapno w drobnych kawałkach w specjalnym koszyczku („kiełbasce"), umocowanym na ścianie kociołka. *Defekacja „powolna"*: temperatura 80° (gorąca) lub 40° (zimna), po 5 minuto-



Rys. 9. Stacja defeko-saturacji doświadczalnej „mikrofabryczki".

wem dodawaniu mleka jeszcze 5 min. dodatkowej defekacji. *Defekacja wstępna*: zimna — temperatura 40°, poczem szybkie zagrzanie soku (gazem i parą) do 80° i główna defekacja w 80° — 10 min.; gorąca — $t = 80°$, czas trwania 3 min., poczem główna w 80°—10 min.

Kontrola defekacji, oprócz wspomnianego już oznaczenia ogólnej ilości dodanego wapna, polegała na oznaczaniu ilości wapna rozpuszczonego na defekacji, a przy stosowaniu defekacji wstępnej — na oznaczaniu alkaliczności zagrzanego i odcedzonego soku po jej wykonaniu. Prawidłowość dawki wapna, dodanej na defekacji wstępnej, kontrolowano też bezpośrednio przy wykonaniu zapomocą papierków tymoloftaleinowych (jasnoniebieskie zabarwienie, $pH =$ ok. 11,0).

Doświadczenia nasze, jak już wspomnieliśmy wyżej, były zawsze *dublowane;* na stacji defekacji i saturacji, ze względu na szczególną wagę

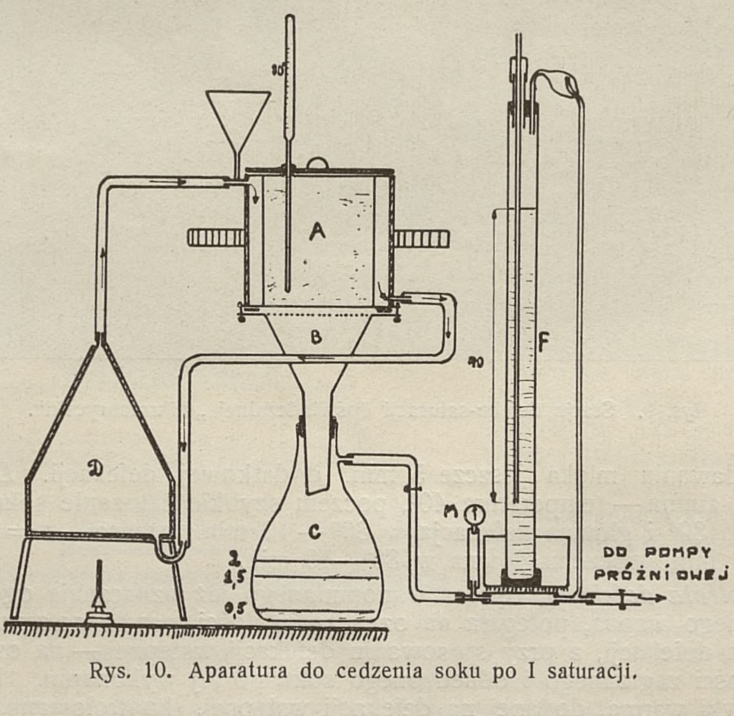
tych operacyj, pracowało równolegle dwóch eksperymentatorów; dawało to większą pewność rzeczywistej odtwarzalności doświadczeń.

Saturacja. Czysty CO_2 z butli (t. zw. „bomby“) przechodzi przez fleometr, ułatwiający regulowanie szybkości saturacji. Czas trwania saturacji wynosił zwykle 5 — 7 min. Dla uniknięcia nadmiernej piany dodawano do soku przed saturacją kroplę oleju parafinowego. Zbliżanie się końca saturacji rozpoznawano z opadania piany, osiadania błota w probówce i z prób papierkiem tymoloftaleinowym, koniec zaś ustalano według wyników oznaczania alkaliczności (Kappus). Utrzymywano alkaliczność stale na poziomie 0,06—0,07. Specjalne doświadczenia wykazały, że ścisłe utrzymywanie prawidłowej alkaliczności jest ważnym czynnikiem „odtwarzalności“; błędy w alkaliczności odbijają się wyraźnie zarówno na szybkości cedzenia, jak na zabarwieniu soków.

Po ukończeniu saturacji zagrzewano sok do 90°, poczem—nie przerywając mieszania—pobierano zaraz 2,5 *l* soku, który szedł bezpośrednio na cedzenie.

4. Cedzenie soku po I saturacji.

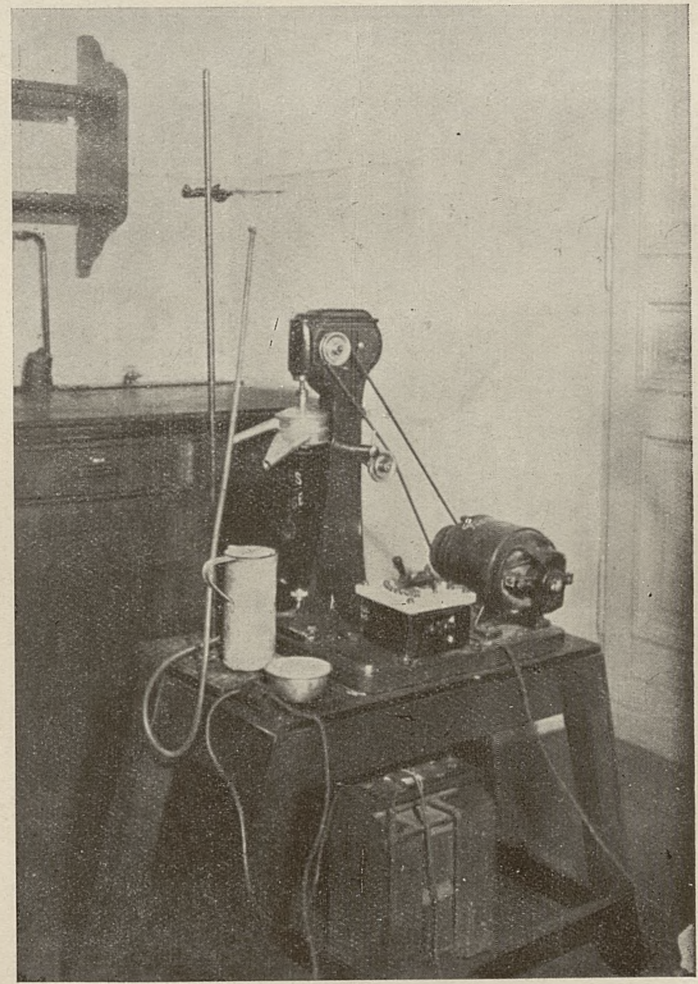
Cedzenie soku związane było w naszych doświadczeniach ze ścisłem oznaczeniem *szybkości* cedzenia. Zamiast małej błotniareczki, którą trudno byłoby dostosować do naszych celów, używamy specjalne filtry, urządzone analogicznie do t. zw. lejków Büchner'a (Rys. 10). Lej, wykonany z mo-



Rys. 10. Aparatura do cedzenia soku po I saturacji.

siądzu, o średnicy 15 *cm*, składa się z dwóch ześrubowanych ze sobą części: górnej *A* w postaci naczynia o podwójnych ściankach do ogrzewania gorącą wodą, i dolnej stożkowatej *B*, zaopatrzonej w górnej płaszczyźnie w dziurkowane dno, będące podstawą dla sączka. Połączenie tych dwóch

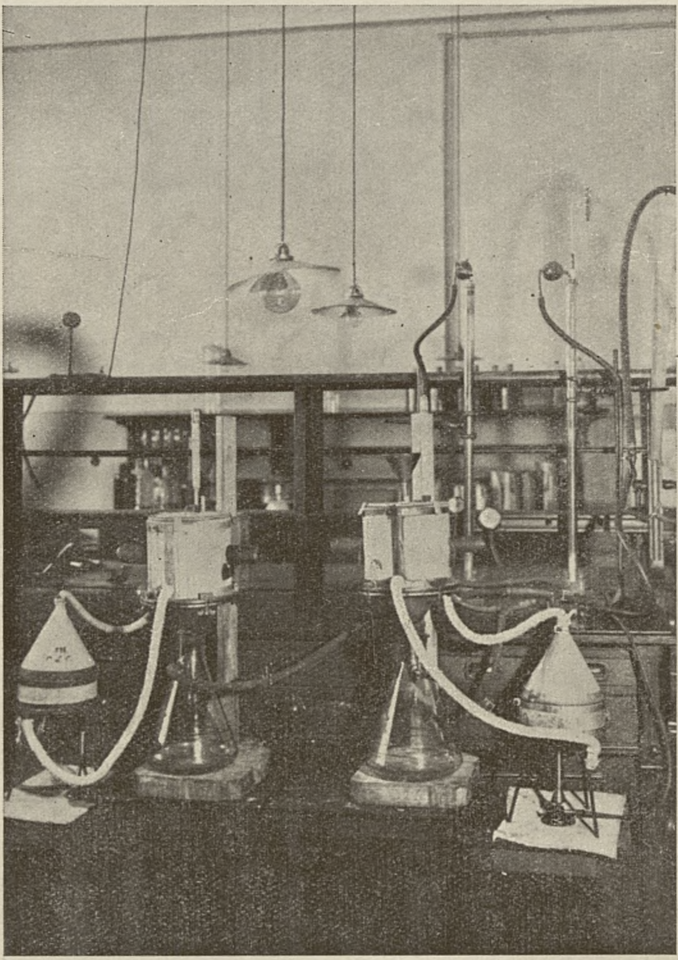
części ze sobą uszczelnione jest gumową przekładką. Sączki z bibuły z wkładką tkaninową zakłada się między górną i dolną część. Do ogrzewania soku w czasie cedzenia, ściślej do utrzymywania stałej temperatury (80°), służy wypełniony gorącą wodą grzejnik *D*, odpowiednio połączony z lejem. Cedzenie zachodzi p o d p r ó ż n i ą; do utrzymania próżni na stałym poziomie (40 *cm Hg*) służy prosty b a r o s t a t w postaci rurki



Rys. 11. Supercentryfuga Sharpless'a.

wypełnionej rtęcią do potrzebnego poziomu. Całą porcję soku ($2^1/_2$ *l*) wlewamy odrazu do leja, uruchomiając jednocześnie próżnię i sekundomierz. Notujemy czas, potrzebny do odcedzenia 2 *l* soku do zaopatrzonej w odpowiednie znaczki kolby ssawkowej *C*. Warunki cedzenia soku w opisanym filtrze są, oczywiście, odmienne, niż w błotniarkach, szczególniej w przypadku, kiedy błoto składa się z cząstek o dość różnej wielkości: z soku, przebywającego w leju, w miarę trwania cedzenia cząstki błota osadzają się stopniowo, początkowo grubsze, szybko spadające na dno, potem

coraz to drobniejsze. Jednakże zasadniczy wpływ jakości błota na szybkość cedzenia pozostaje ten sam, co w błotniarkach. Próbowaliśmy też zamiast szybkości cedzenia soku oznaczać szybkość cedzenia wody, po odcedzeniu soku, przez warstwę pozostającego na filtrze błota; zależność szybkości cedzenia od różnych czynników pozostawała zasadniczo ta sama. Czas cedzenia był, oczywiście, bardzo różny, w zależności od ilości uży-



Rys. 12. Stacja cedzenia soku po I saturacji.

tego wapna, sposobu wykonania defekacji i t. d.; najczęściej wahał się w granicach 5 — 15 min. Notowaliśmy też grubość warstwy błota, jego wygląd (twarde, miękkie, maziste, jasne, ciemne etc.). Po ukończeniu cedzenia, nie dając sokowi ściec do końca, przemywaliśmy błoto wodą o temperaturze 80°, używając ilość wody, odpowiednią do ilości użytego wapna i dzieląc ją na 3 porcje; zawartość cukru w błocie wynosiła ok. 0,5—1,0%. Zresztą w wielu serjach doświadczeń, ze względu na oszczędność czasu, obchodziliśmy się bez przemywania.

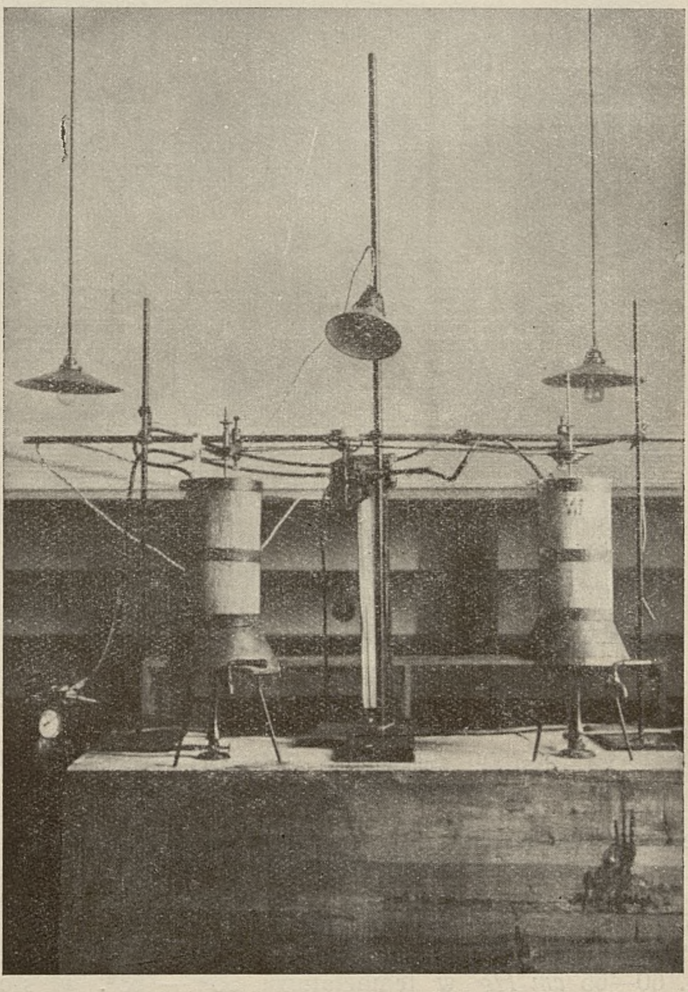
Obserwowano wygląd soku (zupełnie klarowny, mętny); przy niedostatecznych dawkach wapna soki cedzone pod próżnią silnie się pieniły w kolbie stawkowej. Po ukończeniu cedzenia i ewent. przemywania część soku (ok. 300 cm^3) pobierano do analiz, resztę kierowano na II saturację.

Przy próbach defekacji teoretyczną dawką wapna („Teatini intégral") cedzenie zachodziło zbyt wolno, np. 50—70 min. Stosowaliśmy wtedy albo supercentrofugę Scharples'a (Rys. 11) albo, używając jak zwykle leja, przyśpieszaliśmy cedzenie przez mieszanie soku w leju.

Fotografja Rys. 12 daje pojęcie o stacji cedzenia soku po I saturacji.

5. II-ga saturacja.

Do wykonania saturacji II używaliśmy takich samych kociołków, jak do I saturacji, ale niższych (Fotografja Rys. 13). Po uprzedniem zagrzaniu



Rys. 13. Stacja II saturacji.

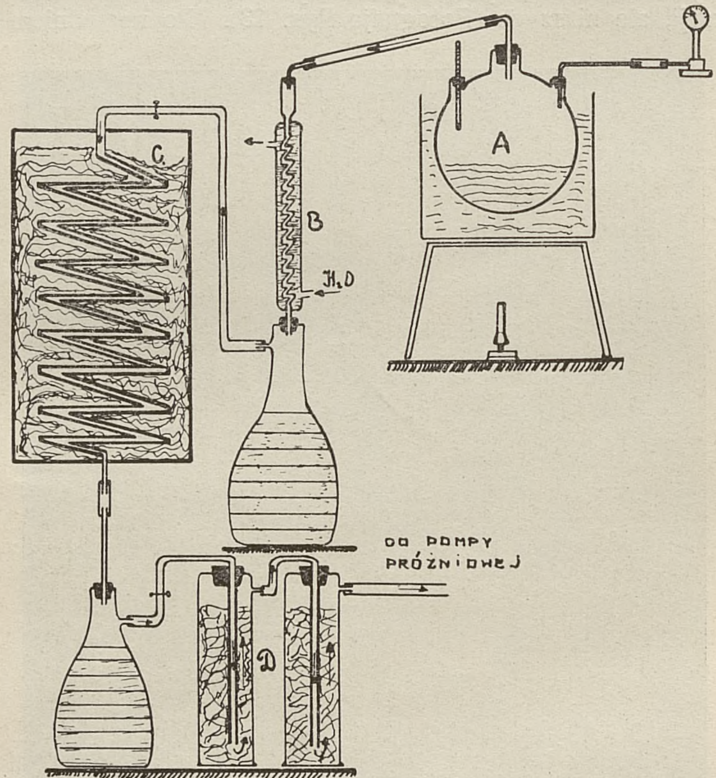
soku do 90° saturowaliśmy zapomocą CO_2 (lub SO_2) aż do alkaliczności 0,005 — 0,01 (papierki z błękitem tymolowym i Kappus); czas saturacji re-

gulowano fleometrem na ok. 2 min. Dalej zagrzewano sok do 95° i odcedzano w lejku Büchnera przez warstwę celitu.

Po pobraniu próby soku do analizy, resztę — ok. 1,5 *l* — poddawano zagęszczeniu.

6. Zagęszczanie soku.

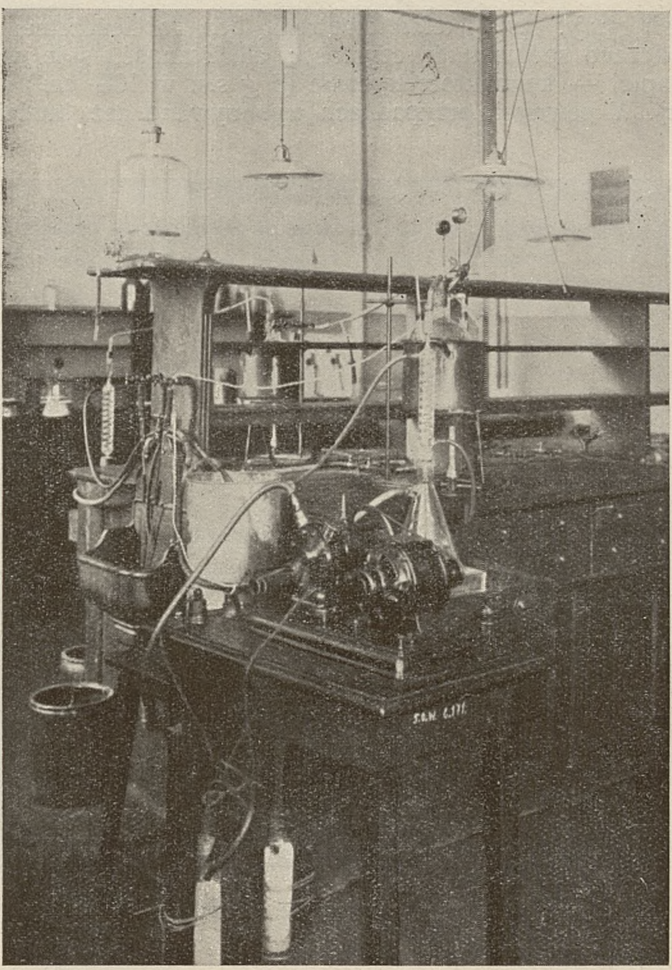
Zagęszczano sok pod próżnią w szklanej kulistej kolbie *A* z tubusami (Rys. 14 i fotografja Rys. 15), ogrzewanej w łaźni ze stężonym roztworem



Rys. 14. Aparatura do zagęszczania soku.

$CaCl_2$ o temperaturze wrzenia 105° — 110°. Opary skraplano w wodnej chłodnicy *B* i w chłodzonej lodem metalowej chłodnicy *C*, zbierając skropliny w kolbkach (ssawkowych), zaopatrzonych w podziałki objętościowe. Między pompą próżniową (olejową) i drugim zbiornikiem skroplin ustawiano dwa naczynia *D* z ziarnistym chlorkiem wapnia. Zagęszczano zwykle pod próżnią ok. 60—65 *cm Hg* w temperaturze 55° — 65°. O stopniu zagęszczenia sądzono: z objętości odparowanej wody (skroplin) i z charakteru wrzenia, a ostatecznie według wskazań refraktometru, starając się zawsze osiągnąć ok. 60° *Bx*. Zagęszczanie trwało 1 g. —1 g. 20 m. Otrzymywany sok gęsty cedzono zaraz przez warstwę celitu i przechowywano do ana-

lizy. Tak wykonane zagęszczenie zachodziło oczywiście, w warunkach odmiennych, o wiele łagodniejszych, aniżeli w wyparce fabrycznej. Towarzy-



Rys. 15. Stacja zagęszczania soku.

szył mu też o wiele niższy wzrost zabarwienia, mniejszy spadek alkaliczności i t. p.; był to, właściwie „stężony sok rzadki”.

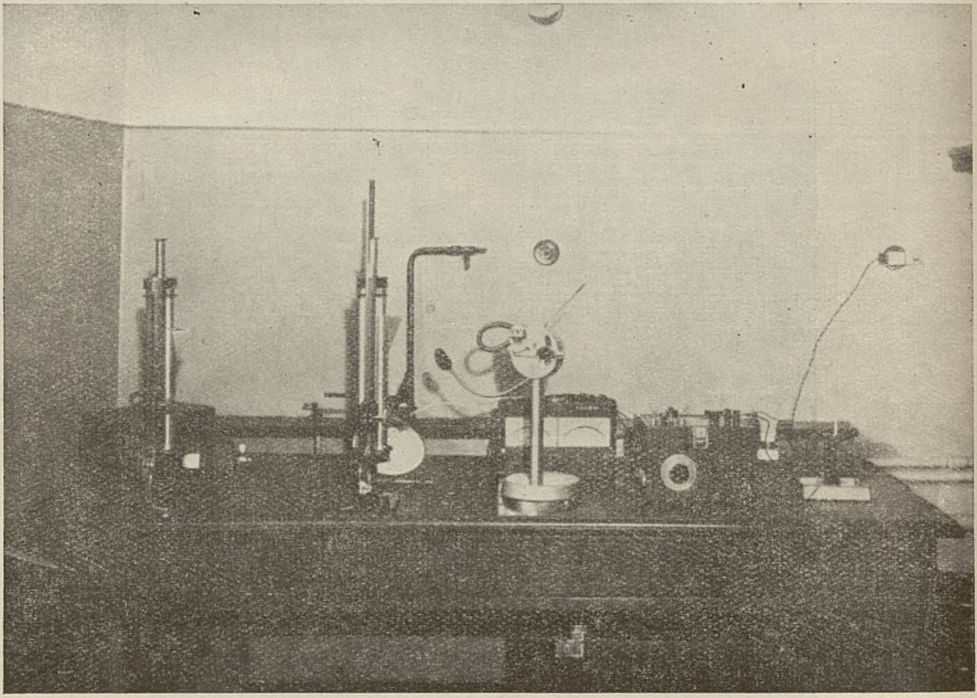
7. Analizy soków.

Próbki soków I i II saturacji oraz soku gęstego przechowywane były do następnego dnia w „lodówce“. Wykonywano następujące oznaczenia analityczne (fotogr. Rys. 16).

1. *Sok I saturacji*: *Bx* w 20° (refraktometrem Zeiss'a), alkaliczność, zabarwienie — kolorymetrem Stammer'a; to ostatnie oznaczenie dla każdej próbki wykonywało, niezależnie od siebie, dwóch eksperymentatorów; wynik przeliczano na 100 *Bx*.

2. *Sok II saturacji:* te same oznaczenia, co dla soku I saturacji, a prócz tego sole wapniowe—przez mianowanie roztworem mydła (tabliczka Spengler'a i Brendel'a), z przeliczeniem na 100 *Bx*.

3. *Sok gęsty: Bx* — refraktometrem, bez rozcieńczenia; polaryzację, z której obliczano spółczynnik czystości; alkaliczność; sole wapniowe (na 100 *Bx*); popiół — konduktometrycznie (5 *g* s.s. w 100 cm^3) i zabarwienie (na 100 *Bx*). W pewnych przypadkach wykonywano też bardziej dokładną



Rys. 16. Zespół przyrządów do analizy soków.

analizę: rzeczywisty *Bx* — suszeniem, popiół — spopieleniem, zawartość azotu i t. p.

Dla każdej ze stacji prowadzono skrupulatnie *dziennik kontroli* czynności i analiz. Każde doświadczenie było dublowane, ewentualnie powtarzane po raz trzeci. Najważniejsze doświadczenia były powtarzane w wielu serjach, przy użyciu tych samych lub — celowo — różnych buraków.

Do ostatecznej oceny wartości tego czy innego sposobu wykonania defekacji służyły głównie następujące dane: 1) *szybkość cedzenia* soku po I saturacji, podawana jako czas odcedzenia 2 *l* soku, 2) *zabarwienie soku*, które podawano zwykle jako przeciętną z zabarwień soku po I saturacji, po II saturacji i soku gęstego; 3) *zawartość soli wapniowych* (na 100 *Bx*), przeciętna z soku rzadkiego i gęstego; 4) *popiół w soku gęstym* (na 100 *Bx*) i 5) *spółczynnik czystości soku gęstego*.

Przy układaniu niniejszego opisu korzystałem z pomocy p. inż. Wł. Żero, który — między innemi — wykonał załączone rysunki. Składam Mu za to, jak wogóle za Jego sumienną pracę, szczere podziękowanie.

Opracowanie opisanej metodyki zawdzięczam w dużej mierze współpracownikom swoim, a szczególniej p. inż. M. Werkenthin i p. inż. R. Krzętowskiemu, którym również gorąco dziękuję.

STRESZCZENIE.

Podany został szczegółowy opis metodyki, opracowanej i stosowanej w C. L. C. w latach 1932 — 1935, w doświadczeniach nad różnemi sposobami wykonania defekacji. Cechą charakterystyczną tej metodyki jest wykonywanie wszystkich doświadczeń danej serji z tym samym wyjściowym sokiem dyfuzyjnym, przygotowanym w warunkach zbliżonych do aseptycznych i przechowywanym przez 20 god. w warunkach aseptycznych, w temperaturze 0° wobec toluenu.

La méthode des essais sur les différents procédés de chaulage.

Par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

Le présent travail contient une description détaillée de la méthode élaborée et appliquée par le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise pendant les années 1932—1935 pour effectuer les essais sur les différents procédés de chaulage (travaux publiés antérieurement). Cette méthode possède le trait caractéristique suivant: tous les essais d'une même série sont exécutés sur le même jus de diffusion obtenu dans des conditions presque aseptiques et conservé pendant 20 heures dans des conditions aseptiques, à la température de 0° et en présence de toluène.

Dom Kasy Mianowskiego
nad Świdrem,
vulgo „Mądralinem“ zwany

Nowy Rok 1936.

VIII.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Zabarwienie, pH i zawartość cukru przemienionego w melasach.*)

W artykule p. t. „Skład melasów polskich“ [1]) podaliśmy wyniki analiz melasów, pochodzących z kampanji 1929/30 r. W liczbie wielu innych oznaczeń dla melasów tych wykonane były oznaczenia *zabarwienia*. Zabarwienie przeciętne wyniosło 457° St na 100 Bx/100 cm^3, minimum—257°, maximum — 854°. Ta znaczna różnica zabarwień dla poszczególnych cukrowni zwróciła naszą baczną uwagę. W melasie, w ostatecznym rachunku, nagromadzają się ciała barwne, zarówno pochodzące z surowego soku (o ile nie zostały one usunięte na defekacji i saturacji), jako też wytworzone w czasie przerobu na wszystkich stacjach fabrycznych, od defekacji do gotowania ostatniego rzutu włącznie. W pracach naszych parokrotnie już wspominaliśmy[2]), że—naogół biorąc — ze 100 jednostek zabarwienia, zawartych w melasie, zaledwie ok. 20°/₀ pochodzi z soku rzadkiego, mniej więcej drugie tyle powstaje w wyparce, główna zaś część (ok. 60°/₀) powstaje przy gotowaniu cukrzyc, szczególniej cukrzycy ostatniego rzutu.

Znaczna rozpiętość zabarwienia melasów poszczególnych cukrowni pochodzić mogła z różnych przyczyn. Różne cukrownie przerabiać mogły różny i rozmaicie przechowany materjał buraczany; dużą rolę odgrywać tu mogła różna zawartość w buraku cukru przemienionego, zależna przeważnie od zachowania buraka w stanie mniejszej lub większej świeżości. Baterja dyfuzyjna, przez zachodzące w soku procesy fermentacyjne lub enzymatyczne, może być dalszem źródłem, zwiększającem ilość cukru przemienionego. Różny sposób oczyszczania soku (sposób wykonania defekacji, ilość wapna, szybkość saturacji, układ temperatur i czas przebywania soku na drodze od defekacji do soku przed wyparką i t. d.) w różnej mierze mógł wpłynąć na zabarwienie soku rzadkiego.

---

*) Gaz. Cukr., **76**, (1935), 171.

[1]) Gaz. Cukr., **68**, (1931), 283. „Prace C. L. C. 1928 — 1931”, 299.

[2]) Porównaj np. K. Smoleński „Przerób produktów w cukrowniach polskich“. Gaz Cukr., **68**, (1931), 121. „Prace C. L. C. 1928 — 1931“, 241.

Według K. Smoleńskiego i J. Zaleskiego[1]) zabarwienia soków rzadkich (bez klarówek) w 29/30 i 30/31 r. wahały się:

	29/30 r. od — do — przeciędt.	30/31 r. od — do — przeciędt.
w pierwszej połowie kampanji:	7,3 — 16,6 — 10,4;	6,4 — 15,0 — 9,9
w końcu kampanji:	9,1 — 18,5 — 14,2;	—

Stopień pociemnienia soków rzadkich w wyparce, zależnie od jej układu (temperatura, czas przebywania) i innych czynników może być różny wynosząc np. 50 — 150% przyrostu zabarwienia.

Główna ilość ciał barwnych wytwarzana jest w warnikach. Zależnie od ich systemu, wielkości powierzchni ogrzewalnej, rodzaju ogrzewającej pary, czasu i temperatury gotowania i inn. czynników stopień pociemnienia może być różny. Duży wpływ okazuje schemat roboty w produktowni, od którego zależy ogólna ilość gotowanych cukrzyc.

Jeżeli cukrownia stosuje siarkowanie, hydrosulfity lub węgle aktywowane, to zabarwienie soków i produktów ulegnie obniżeniu.

Ilość melasu w różnych cukrowniach, zależnie od spółczynnika czystości soku rzadkiego i od typu cukrowni, waha się w dość szerokich granicach.

Nie posiadając dla poszczególnych cukrowni potrzebnych danych, dotyczących roboty na różnych stacjach, nie kusiliśmy się o znalezienie związku między zabarwieniem melasu a całością fabrykacji.[2]) Pozostało nam doszukiwanie się związku między zabarwieniem melasu, a zawartością w nim różnych składników.

1. Zabarwienie i skład melasów z poszczególnych cukrowni.

W Tablicy I podajemy (w skrócie) wyniki wykonanych w C. L. C. analiz melasów z kampanji 1929/30 r., nadesłanych przez 46 cukrowni polskich a w tej liczbie: 25 fabryk z b. Kongresówki, 14 — poznańskich i pomorskich, 3 — małopolskie, 3 — wołyńskie i 1 śląską. Próbki melasów pobrane były — w drugiej połowie kampanji, — wprost *z pod wirówek ostatniego rzutu.*

Zaznaczyć tu odrazu należy, że rok 1929 należał do t. zw. — dla naszych stosunków — lat „nienormalnych", odznaczał się bowiem względnie niską sumą rocznych opadów atmosferycznych (479 mm). Odbiło się to, niewątpliwie na składzie chemicznym buraka, a przez to także na składzie chemicznym soków, produktów i melasów. Soki posiadały niższą niż normalnie alkaliczność naturalną, a w związku z tem — większą zawartość soli wapniowych i skłonność do zaniku alkaliczności w wyparce i warnikach, na co nie wszystkie cukrownie zdaje się, zwróciły należytą uwagę.

W Tablicy I melasy ułożone zostały według spadającej wielkości zabarwienia. Spółczynniki czystości obliczone zostały z rzeczywistej substancji suchej, są więc od oznaczonych w cukrowniach o ok. 1,0 wyższe. *pH* oznaczone zostały ścisłą metodą potencjometryczną w stężeniu 40° Bx. Sole wapniowe — przez miareczkowanie mydłem.

---

[1]) „Oczyszczanie soków w cukrowniach polskich". Gaz. Cukr., **69,** (1931) 271; „Prace C. L. C. 1931", 6.

[2]) Oznaczanie zabarwień soków i produktów i wyliczanie przyrostu zabarwień na poszczególnych stacjach mogłoby być wdzięcznym tematem pracy dla pp. chemików fabrycznych. Bilans zabarwienia należałoby prowadzić albo na 100 cz. buraków (z uwzględnieniem ilości każdego produktu) albo na 100 cz. niecukrów.

TABLICA I.

Skład melasów polskich z kampanji 1929/30 r.

Na 100 subst. suchej.

Signum Cukrowni	Rzeczywisty spółczynnik czystości	Popiół	Azot	Soli wapniowych *CaO*	Cukru przemienionego	*pH*	Zabarwienie ° St.	Oddział rafinerski	Cukrownia dodaje do fabryk. surow. prod.rafin.
59	62,5	11,77	2,02	1,01	**0,72**	**6,23**	**854**	+	+
57	63,5	12,07	1,93	0,61	**0,76**	**8,60**	**817**	+	+
76	62,7	11,66	1,95	1,12	**0,46**	**6,71**	**662**	—	—
30	57,7	14,11	1,81	2,24	**0,71**	**6,93**	**641**	+	+
35	64,8	10,75	2,01	0,90	**0,75**	**7,37**	**616**	—	—
77	59,5	12,99	1,96	1,20	**0,00**	**8,78**	**608**	—	—
60	63,5	12,70	1,94	0,56	**0,35**	**7,83**	**600**	—	—
2	59,4	12,68	2,47	0.52	**0,72**	**6,77**	**579**	+	+
54	63,9	10,37	2,43	0,46	**0,97**	**7,21**	**562**	—	—
70	63,5	12,36	2,05	0,68	**0,29**	**7,77**	**523**	—	—
8	62,4	11,81	2,49	0,34	**0,00**	**8,99**	**515**	+	+
11	63,7	11,82	1,99	0,58	**0,54**	**6,84**	**500**	+	+
45	61,6	11,76	2,38	0,43	**0,78**	**7,04**	**499**	—	—
40	61,8	12,22	2,06	1,24	**0,50**	**6,86**	**499**	+	+
48	64,9	10,91	2,28	0,16	**0,37**	**7,30**	**490**	—	—
58	63,1	12,12	2,19	0,33	**0,00**	**8,85**	**488**	+	+
25	61,1	11,88	2,33	0,60	**0,70**	**7,20**	**478**	—	—
80	61,1	13,20	2,14	0,61	**0,00**	**8,67**	**476**	—	—
46	60,0	13,18	2,41	0,84	**0,16**	**8,49**	**463**	—	—
65	60,3	12,91	2,09	0,75	**0,00**	**8,24**	**462**	—	—
64	62,0	12,74	2,31	0,56	**0,00**	**8,97**	**457**	—	—
72	60,9	11,65	2,56	0,38	**0,10**	**7,82**	**438**	—	—

(Ciąg dalszy tabl. I)

Signum cukrowni	Rzeczywisty spółczynnik czystości	Popiół	Azot	Soli wapniowych *CaO*	Cukru przemienionego	*pH*	Zabarwienie ° St.	Oddział rafinerski	Cukrownia dodaje do fabryk. surow. prod.rafin.
51	62,6	14,10	2,06	1,21	**0,08**	**8,43**	**420**	—	—
23	62,3	11,63	2,05	0,90	**0,29**	**8,07**	**420**	—	—
39	58,2	14,26	2,27	1,34	**0,20**	**7,60**	**420**	+	—
47	63,3	11,33	2,20	0,91	**0,17**	**7,75**	**410**	+	+
56	63,0	12,44	2,23	0,48	**0,00**	**8,44**	**406**	+	+
73	63,7	11,80	1,84	1,29	**0,13**	**7,50**	**397**	—	—
32	59,3	13,01	1,97	1,44	**0,12**	**7,86**	**397**	+	+
27	63,1	11,69	2,31	0,44	**0,24**	**8,40**	**393**	+	+
26	59,0	13,16	2,24	0,95	**0,24**	**8,36**	**389**	—	—
75	61,5	12,83	2,36	0,87	**0,00**	**8,85**	**387**	—	—
43	60,3	12,84	2,28	0,93	**0,20**	**8,16**	**383**	—	—
5	61,2	13,23	2,12	0,86	**0,12**	**7,98**	**377**	—	—
1	61,3	12,46	2,42	0,40	**0,10**	**8,19**	**374**	—	—
61	60,7	12,61	2,41	0,78	**0,00**	**8,96**	**361**	+	+
66	62,8	12,15	2,31	0,54	**0,12**	**8,70**	**358**	—	—
21	63,3	11,98	2,12	0,18	**0,22**	**8,66**	**357**	—	—
X	56,2	14,26	2,05	1,52	**0,41**	**7,76**	**350**	—	—
69	64,9	10,84	2,13	0,60	**0,25**	**7,73**	**341**	—	—
10	62,5	12,19	2,27	0,23	**0,06**	**8,24**	**335**	—	—
0	62,1	12,27	2,17	0,87	**0,17**	**8,05**	**323**	—	—
50	64,8	11,14	2,23	0,89	**0,10**	**8,80**	**286**	—	—
31	62,5	11,95	2,16	0,49	**0,20**	**7,95**	**278**	—	—
53	62,7	11,89	2,09	1,04	**0,44**	**7,91**	**275**	—	—
16	61,9	12,42	2,10	0,69	**0,00**	**8,91**	**257**	—	—

W ostatnich dwóch rubrykach podane są, na zasadzie odpowiedzi cukrowni, wiadomości o tem, czy cukrownia posiada oddział rafinerski, który był czynny w czasie kampanji 29/30 r. (znak +), czy też takowego nie posiada (znak —), oraz czy z oddziału rafinerskiego jakikolwiek produkt (odciek, klarówka) był dodawany do soków lub produktów fabrykacji „surowej" (znak +) czy też nie (znak —).

2. Cukier przemieniony w produktach, jako główna przyczyna nadmiernego zabarwienia melasów.

W celu odnalezienia możliwego związku między wielkością zabarwienia, a temi lub innemi składnikami melasów posiłkowaliśmy się, oprócz głównej Tablicy I, jeszcze dodatkową Tablicą II, w której wszystkie melasy ujęte zostały w trzy *grupy* według stopnia zabarwienia i obliczony został przeciętny skład melasów każdej grupy. Do grupy I zaliczone zostały melasy o zabarwieniu nadmiernie, nienormalnie wysokiem: od ok. 500 do 854; przeciętne zabarwienie melasów tej grupy wynosi 598. Do II grupy trafiły melasy o zabarwieniu częściej napotykanem, w granicach od 400 do 500, przeciętnie 432. Do ostatniej III grupy zaliczyliśmy melasy, które na tle naszych analiz mogły być uznane za posiadające niskie zabarwienie, w granicach od ok. 250 do ok. 400, przeciętnie 336. Ogół melasów podzielił się między te trzy grupy w liczbie prawie jednakowej.

TABLICA II.

Skład melasów według grup

na 100 subst. such.

Grupa	Spółczynnik czystości	Popiół	Azot	Soli wapniowych	Cukru przemienionego	*pH*	Zabarwienie °St	Oddziałów rafinersk.	Dodaw. produkt. rafinerskich
I Melasy o wysokiem zabarwieniu	62,36	12,00	2,12	0,803	0,528	7,48	598	7	7
II Melasy o średniem zabarwieniu	61,44	12,57	2,20	0,814	0,152	8,17	432	6	5
III Melasy o niskiem zabarwieniu	61,91	12,34	2,21	0,726	0,158	8,32	336	1	1
Przeciętnie	**61,90**	**12,30**	**2,18**	**0,781**	**0,277**	**8,00**	**455**	**14**	**13**

Przy uważnem studjowaniu składu melasów, według Tablic, dojść można do przekonania, że pewne składniki nie okazują wpływu na wielkość zabarwienia. Nie można się np. dopatrzeć związku między zabarwieniem, a spółczynnikiem czystości, co zresztą à priori można było założyć. Nie widać też, ażeby na wielkość zabarwienia okazywała jakiś ogólny, a wyraźny wpływ zawartość: popiołu, azotu lub soli wapniowych.

Łatwo natomiast jest zauważyć, że melasy grupy I, t. j. obciążone najwyższem zabarwieniem, zawierają dość znaczną ilość *cukru przemienionego*, dochodzącego do 0,97% na 100 subst. such.; przeciętna zawartość cukru przemienionego w melasach tej grupy wynosi 0,53%. W grupie tej zaledwie dwa melasy (Nr. 77 i 8) nie zawierają cukru przemienionego.

Melasy o średniem i niskiem zabarwieniu zawierają cukru przemienionego znacznie mniej, przeciętnie ok. 0,15%. W grupach tych jest już znaczniejsza liczba melasów, niezawierających cukru przemienionego, a melasów o zawartości cukru przemienionego powyżej 0,25% jest zaledwie parę.

Ponieważ próbki analizowanych melasów pobierane były wprost z pod wirówek, a nie ze zbiorników, więc zawarty w nich w większej ilości cukier przemieniony nie może być pochodzenia wtórnego, spowodowanego przez zdarzającą się niekiedy fermentację (kwaśnienie) melasu, przechowywanego w zbiornikach czy dołach. Znaleziony cukier przemieniony zawarty już był w cukrzycach ostatniego rzutu, a więc także (w mniejszej ilości) w cukrzycach wyższych. Mączki żółte zawierały również pewną ilość cukru przemienionego.

Na zasadzie naszych rozważań dochodzimy do ważnego, jak się nam wydaje wniosku praktycznego: *jedną z przyczyn, prawdopodobnie główną, nadmiernie wysokiego zabarwienia melasów jest zawartość cokolwiek większej ilości cukru przemienionego w cukrzycach i odciekach.* Wyższe zabarwienie melasu oznacza, przeciętnie biorąc, także wyższe zabarwienie cukrzycy I i otrzymanego z niej cukru białego; możemy więc dość śmiało wnioskować, że *cokolwiek większa zawartość cukru przemienionego w produktach ujemnie wpływa na białość cukru.*

3. Przyczyny, powodujące występowanie większej ilości cukru przemienionego w melasach.

W poszukiwaniu przyczyn, które mogły spowodować występowanie w pewnej liczbie melasów większej zawartości cukru przemienionego, zwróciliśmy przedewszystkiem uwagę na *odczyn melasów,* który oznaczyliśmy sposobem jedynie pewnym dla tak ciemno zabarwionych produktów, jak melasy, znajdując ich *pH* na drodze pomiaru potencjometrycznego. Wiadomo bowiem każdemu, że cukier przemieniony w większej ilości powstaje przy ogrzewaniu roztworów sacharozy o *odczynie kwaśnym* na fenoloftaleinę a więc o *pH* poniżej 8,3, o wiele zaś jeszcze szybciej przy *pH* poniżej 7,0 (roztwór kwaśny na lakmus).

Pobieżny nawet rzut oka na nasze Tablice pozwoli wykryć, że zawartość cukru przemienionego w badanych melasach zmienia się zgodnie z tą podstawową zasadą chemji cukrowniczej. Wszystkie melasy, nie zawierające cukru przemienionego (t. j. zawierające go poniżej 0,05%) posiadają *pH* powyżej 8,3 (aż do 8,99), t. j. są alkaliczne na fenoloftaleinę. Wszystkie prawie melasy posiadające powyżej 0,25% cukru przemienionego, są kwaśne na fenoloftaleinę, t. j. posiadają *pH* poniżej 8,3 a pewna ich liczba nawet poniżej 7,0. Wobec tego, że większej zawartości cukru przemienionego od-

powiada naogół wyższe zabarwienie, melasy o najwyższem zabarwieniu (grupa I) posiadają najniższe *pH*, przeciętnie równe 7,49. Melasy o niższem zabarwieniu posiadają wyższe *pH*, przeciętnie — 8,16 (II grupa) i 8,33 (dla III grupy).

W ten sposób dochodzimy do ważnego dla praktyki wniosku, że *dla uniknięcia wysokiego zabarwienia produktów, utrudniającego otrzymanie ładnego cukru białego, należy utrzymywać we wszystkich produktach, do ostatnej cukrzycy włącznie, dostateczną alkaliczność fenoloftaleinową.*

Prawda to bardzo stara, polecana uwadze cukrowników od lat chyba 40, iż dla uniknięcia inwersji sacharozy należy utrzymywać alkaliczność fenoloftaleinową, ale, — pamiętając o niej, póki chodzi o soki rzadkie i gęste i nie zaniedbując oznaczania ich alkaliczności, — zapominamy widocznie o niej. kiedy dochodzimy do cukrzyc i odcieków. Takby przynajmniej wypadało z wykrycia przez nas dość znacznej liczby kwaśnych melasów.

Przyglądając się uważnie danym Tablicy I, znajdziemy, w dwóch ostatnich jej rubrykach, wskazanie na źródło, z którego w wielu przypadkach bierze początek nadmiernie wysokie zabarwienie melasów, a więc i produktów wogóle. Jest niem istnienie przy wielu cukrowniach *oddziałów rafinerskich* i *„zawracanie“* do fabrykacji „surowej“ pewnych *niższych produktów rafinerskich,* zwykle odcieków (jak to: gorszy odciek od cukrzycy kostkowej, odciek od kryształu rafinowanego i t. p.), rzadziej mączek niższego rzutu. Z ogólnej liczby 46 cukrowni, których melasy były analizowane, czynne oddziały rafinerskie posiadało 14 cukrowni, z których 13 zawracało niższe produkty rafinerskie. Z tych: 7 cukrowni trafiło do grupy I, posiadającej melasy o najwyższem zabarwieniu, 5 do grupy II o średniem zabarwieniu i 1 tylko do grupy III, o niskiem zabarwieniu. Z ogólnej liczby cukrowni, przypisanych do grupy I, połowę stanowią cukrownie z oddziałami rafinerskiemi.

Nietrudno jest odnaleźć przyczynę powodującą, iż nasze odcieki rafinerskie sprzyjają pociemnieniu produktów fabrykacji surowej. Jest nią stała obecność w niższych produktach rafinerskich znaczniejszej ilości *cukru przemienionego.* W oddziałach rafinerskich nadaje się tylko wyższym ulepom odczyn bardzo słabo alkaliczny lub obojętny na fenoloftaleinę, a niekiedy (przy wyrobie kostki prasowanej lub kryształu rafinowanego) zaniedbuje się i tego, tak iż ulepy posiadają *pH* poniżej 8,0. Ulepy jako roztwory cukru o bardzo wysokiej czystości, bardzo słabo zbuforowane, przy gotowaniu i t. p., prędko tracą pierwotną alkaliczność, tak iż odcieki od nich, a tem bardziej zgotowane z nich cukrzyce, są już kwaśne na fenoloftaleinę, W rezultacie w niższych produktach rafinerskich powstaje większa ilość cukru przemienionego, który razem z odciekami zawracany jest do fabrykacji „surowej“. Odcieki, sądząc z danych naszej ankiety, zawracane bywają najczęściej (razem z klarówką mączek żółtych z fabrykacji surowej) na II saturację lub do soku gęstego przed warnikami, wyjątkowo (w jednej lub dwóch cukrowniach) na defekację. Trafiwszy do środowiska o niskiej już względnie alkaliczności (sok rzadki, sok gęsty) cukier przemieniony w pewnej tylko części ulegnie w niem rozkładowi, dając produkty ciemno zabarwione i obniżając alkaliczność (powstawanie kwasów organicznzch), w głównej zaś — trafi do cukrzycy I, gdzie przy długotrwałem ogrzewaniu ulegnie dalszemu rozkładowi, z wytworzeniem nowej ilości ciał barwnych i z dalszem obniżeniem alkaliczności. Przy gotowaniu dalszych cukrzyc ta sama historja trwa dalej, a jeżeli alkaliczność tych cukrzyc nie jest kontrolowana,

to zdarza się często, iż przez kwaśne produkty rozkładu cukru przemienionego cukrzyce te dochodzą do odczynu obojętnego lub kwaśnego. Wtedy zjawiają się warunki, w których powstają nowe ilości cukru przemienionego, częściowo znów ulegającego rozkładowi, z wytworzeniem ciał barwnych, a w końcu otrzymuje się *melas kwaśny, o wysokiej zawartości cukru przemienionego i o wysokiem zabarwieniu.* Mączki żółte, otrzymane z cukrzyc, zawierających cukier przemieniony, szczególniej jeżeli są źle odwirowane, zawierają pewną ilość cukru przemienionego, który wraz z klarówką wraca na II saturację lub do soku gęstego, potęgując w dalszym ciągu zjawisko ciemnienia soków lub produktów.

Z tablicy I możemy odnaleźć, iż cukrownie posiadające oddział rafinerski, mają przeważnie melasy o wysokiej zawartości cukru przemienionego i o niskiem *pH*. Wyjątkiem są cukrownie № 8, 58, 56, 61, ale w tych cukrowniach melasy posiadają dostateczną alkaliczność (*pH* powyżej 8,5).

4. Jak uniknąć powstawania cukru przemienionego w fabrykacji surowej?

Podane przez nas analizy dotyczą 1929/30 roku, nienormalnego pod względem warunków atmosferycznych Był to rok wybitnie suchy. W latach takich skład niecukrów buraka kształtuje się niepomyślnie. Z powodu zbyt niskiej „alkaliczności naturalnej" soki mają skłonność do zaniku alkaliczności w wyparce i warnikach, do powstawania większej ilości soli wapniowych i t. d. W rezultacie, w braku należytej kontroli, nietrudno dojść do kwaśnych produktów i melasów, zawierających cukier przemieniony.

W latach normalnych te niepożądane zjawiska występują zapewne rzadko. Jednakże, kontrolując w ostatnich latach robotę w wielu cukrowniach, niejednokrotnie mogliśmy się przekonać, że kwaśne produkty i melasy, zawierające większą ilość cukru przemienionego, nie są odosobnionym wypadkiem. Kilkakrotnie napotykaliśmy cukrzyce ostatniego rzutu i melasy o *pH* — 7,0—7,5, a nawet 6,0 — 6,5, i w melasach 0,4 — 0,6% cukru przemienionego, a w pewnej cukrowni nawet powyżej 1% (do 1,5%). Zdarzyło się nam też słyszeć, że melasu o zawartości cukru przemienionego poniżej 0,3 — 0,4% nie można jakoby wogóle wyprodukować. Z zawartością inwertu ok. 0,5 — 0,7% pewne cukrownie godzą się z dość lekkiem sercem, uważając, że nie przynosi to żadnej szkody fabrykacji. Kłopoty dla tych cukrowni powstają dopiero przy zawartości inwertu powyżej 1,0%, gdyż melasy takie są dyskwalifikowane przy zakupie przez drożdżownie i t. p.

W sprawie tej z całą stanowczością twierdzimy: 1) że *nie przedstawia trudu produkowanie melasu o zawartości inwertu poniżej 0,2% a często nawet poniżej 01%;* 2) że *zawartość cukru przemienionego w melasie powyżej np. 0,4 — 0,5% dość drogo kosztuje cukrownię.*

Spróbujemy obliczyć stratę, spowodowaną przez obecność w melasie 0,8% inwerertu, co odpowiada około 0,5% w gotowej cukrzycy ostatniego rzutu. Licząc 5 — 6% tej cukrzycy, mamy stratę cukru bezpośrednią ok. 0,025% na buraki, a więc nieznaczną. Ale — obok tej bezpośredniej, łatwej do skonstatowania, straty, — mamy znacznie większe straty pośrednie. Przedewszystkiem część inwertu, wytwarzanego w czasie gotowania cukrzycy międzyproduktowej i ostatniego rzutu ulega rozkładowi już w warnikach, tak iż nie wykrywamy jej w melasie. Wynosi ona, prawdopodobnie, drugie tyle, t. j. ok. 0,025%. Mączki żółte otrzymane z cukrzycy o 0,5% inwertu zawierają zwykle ok. 0,25% inwertu czyli ok. 0,007% na buraki. Inwert ten,

zawrócony razem z klarówką na II saturację, ulega w głównej części rozkładowi, tworząc kwasy organiczne, wiążące *CaO*, czyli tworzące sole wapniowe.

Ulega więc ogółem rozkładowi ok. 0,025 + 0,007 = 0,03% inwartu, które dadzą ok. 0,03% niecukrów organicznych w postaci soli wapniowych kwasów organicznych. Niecukry te zwiążą w melasie ok. 0,08 — 0,1% cukru (wszystko to licząc na buraki), Straty cukru razem wzięte wyniosą: 0,025 + 0,025 + 0,1 = ok. 0,15%; w rzeczywistości straty te są często większe i mogą być przyjęte jako równe 0,2% cukru na buraki. Wyniesie to stratę ok. 1,2 *kg* cukru na worek, co w dzisiejszych warunkach odpowiada stracie ok 80 *gr* na worku cukru. Ponieważ zabiegi, prowadzące do otrzymywania melasu niezawierającego inwertu, nic prawie nie kosztują, więc te ok. 80 *gr*. są czystą stratą.

Oprócz obniżenia wydajności cukru w worku, cukier przemieniony, powodując wzrost zabarwienia produktów, utrudnia otrzymanie białego cukru I rzutu, albo z powodu konieczności usilnego zabielania zmniejsza wydajność cukru z cukrzycy I rzutu. Cukier biały, wyprodukowany z kwaśnej cukrzycy, zawierającej cukier przemieniony, jest w większym stopniu, aniżeli normalny zdrowy kryształ, narażony na wilgotnienie przy przechowywaniu w składach cukru.

Obecność cukru przemienionego w produktach naraża cukrownie na znaczne straty, które w pewnych przypadkach mogą przewyższyć 1 złoty na worek cukru.

Cóż więc czynić należy, ażeby ustrzec się obecności cukru przemienionego w produktach?

1) Należy dbać o prawidłowe *przechowanie buraków*. Buraki zagrzane, przemarznięte a następnie odmarznięte, a tem bardziej wyraźnie zepsute, zawierają znaczniejszą ilość cukru przemienionęgo, który przeszedłszy do soku, z trudnością z niego może być usunięty[1]). Szczęśliwie, w ostatnich latach kampanje są krótkie i cukrownie nasze bardzo rzadko narażone są na przerób nadpsutych czy zepsutych buraków.

2) Należy starannie myć buraki w *płóczce*, a na *dyfuzji* unikać wszystkiego, co mogłoby sprzyjać fermentacji, wytwarzającej cukier przemieniony. Sprawę tę omawiałem w różnych artykułach, np. w pracy p. t. „Zlepki cukrowe zawierające dekstran".[2])

3) Należy utrzymywać prawidłową *alkaliczność soku rzadkiego*, zwykle ok. 0,01 i często ją kontrolować. Zasady, dotyczące regulowania alkaliczności soku rzadkiego, były przeze mnie przed wielu laty obszernie wyłożone w jednym z artykułów w Gaz. Cukr.[3]). Podane tam wiadomości uzupełnione były w wielu innych pracach, dotyczących oczyszczania soków i ich *pH*.[4]) Soki rzadkie winny mieć *pH* ok. 9,2 — 9,6. Do kontroli nadają się papierki z błękitem tymolowym, ewentualnie — przy *pH* poniżej 9,0 — z czerwienią krezolową. Soki rzadkie w żadnym przypadku nie powinny posiadać *pH* poniżej 8,5.

---

[1]) Porównaj: K. Smoleński, Kilka uwag w sprawie przerobu zepsutych buraków Gaz. Cukr., **52** (1920), 103.
[2]) Gaz. Cukr., **63**, (1928), 63, „Prace C. L. C. 1926—27", 365.
[3]) Gaz. Cukr., **62**, (1928), 93, „Prace C. L. C. 1926—27", 351.
[4]) Gaz. Cukr., **68**, (1931), 271; „Prace C. L. C. 1928—1931", 6.
Gaz. Cukr., **69**, (1931), 391; „Prace C. L. C. 1928—1931", 442.
Gaz. Cukr., **67**, (1930), 345; „Prace 1928—31", 460.
Gaz. Cukr., **69**, (1931), 494; „Prace 1928—31", 604.
Gaz. Cukr., **66**, (1930), 425; „Prace 1928—31", 612.

4) Należy utrzymywać prawidłową *alkaliczność gotowego soku gęstego*, idącego na gotowanie cukrzycy I. *pH* tego soku winno wynosić normalnie ok 9,0 — 9,2. W razie zanikania alkaliczności (zbytniego jej spadku) soku gęstego, pomimo utrzymywania prawidłowej alkaliczności soku rzadkiego, należy odszukać jego przyczynę. Jest nią często zbyt niska „alkaliczność naturalna" soków. W celu jej poprawienia należy dodać do soku (np. dyfuzyjnego) odpowiednią ilość sody.[1]) Drugą przyczyną spadku alkaliczności w wyparce może być dodawanie do soku (zwykle na II saturacji) klarówek z mączek żółtych, zawierających cukier przemieniony (patrz dalej), ulegający rozkładowi w wyparce.

Jeżeli soki półgęste lub gęste poddawane są saturacji (zwykle siarkowej), należy starannie kontrolować alkaliczność końcową.

5) Należy kontrolować *alkaliczność klarówek*, szczególniej w tym przypadku jeżeli są one dodawane do gotowego soku gęstego lub oddzielnie dociągane do warnika.

6) Należy kontrolować *alkaliczność cukrzyc* zarówno I, jak i dalszych rzutów. Przy prawidłowej robocie powinny one wszystkie posiadać alkaliczność fenoloftaleinową (choćby słabą), t. j. *pH* nie niżej 8,3 a w każdym razie nie niżej 8,0. Do oznaczania alkaliczności tej w cukrzycach i odciekach dobrze nadaje się czerwień krezolowa, z którą odpowiednie roztwory winny dawać różowe zabarwienie.

7) Niezależnie od tego wszystkiego, należy od czasu do czasu *oznaczać cukier przemieniony w melasie*, i przy zawartości przewyższającej 0,2°/₀ — 0,3°/₀ szukać przyczyny złego i starać się ją usunąć.

8) Jeżeli do fabrykacji surowej dodawane *są produkty z oddziału rafinerskiego*, to należy oznaczać w nich cukier przemieniony, i jeżeli zawartość jego przekracza (jak to zwykle bywa) 0,05°/₀ — 0,1°/₀, należy — przed wprowadzeniem ich do soku — poddać je oczyszczaniu w celu zniszczenia inwertu (p. dalej).

9) Jeżeli do soków dodawane są zwykle na początku kampanji, — *klarówki z mączek remanentowych* z poprzedniej kampanji, to należy oznaczać w nich inwert, i w razie wykrycia w nich powyżej 0,05% — 0,1% należy je oczyścić w celu zniszczenia inwertu (p. dalej).

Mączki remanentowe zawierają niekiedy do 1,0% inwertu. Jeżeli mączki takie, bez zniszczenia inwertu, wprowadzimy do fabrykacji, to możemy niekiedy „zarazić" inwertem cały warsztat na czas dłuższy. Znany nam jest przypadek, kiedy przez wprowadzenie do sokow klarówek z nieoczyszczonych mączek remanentowych o dużej zawartości inwertu warsztat fabryczny zarażony był inwertem w przeciągu 5 lat. Melasy zawierały powyżej 1% inwertu; mączki żółte ostatniego rzutu ok. 0,3%! Ostatnie cukrzyce i melas były zupełnie kwaśne *pH* ok, 6,5 — 7,0.

Co czynić w razie wykrycia inwertu w melasie powyżej np. 0,2 — 0,3%?

Oczywiście dążyć przedewszystkiem do podwyższenia alkaliczności soków gęstych i cukrzyc. Gdyby jednak nie nastąpiła szybka poprawa a także w przypadku wykrycia w melasie jeszcze większej ilości inwertu, np. powyżej 0,5%, należy — nie odkładając — przystąpić do *zniszczenia inwertu*. Ponieważ „zaraza iwertowa" przenosi się przez zawracanie do fabrykacji żółte mączki, należy więc niszczyć inwert w klarówkach.

Niszczenie inwertu w klarówkach. Cukier przemieniony czyli mieszanina d-glukozy i d-fruktozy, jak wogóle cukry proste, ulega rozkładowi

---

[1]) Gaz. Cukr., **65**, (1929), 587. „Prace C. L. C. 1928—1931", 20.

pod wpływem *ogrzewania w alkalicznym roztworze*. Rozkład następuje tem szybciej im wyższa jest temperatura i im większe jest stężenie jonów wodorotlenowych. Pod wpływem alkaljów cukier przemieniony daje z jednej strony, względnie proste produkty rozkładu i przemiany, jako to: kwas mleczny, kwasy sacharynowe i inne, z drugiej zaś — produkty dalekiej przemiany, znane pod nazwą substancyj ulminowych i huminowych; są to ciała koloidalne, silnie zabarwione.

Większość substancyj, powstających przy rozkładzie cukru przemienionego posiada charakter kwasowy, tak iż alkalja, użyte do rozkładu, ulegają częściowemu zobojętnieniu.

Chcąc więc należycie rozłożyć (zniszczyć) inwert należy użyć alkalja w dostatecznej ilości, ażeby otrzymać dostateczne stężenie jonów *OH* (pomimo zobojętnienia pewnej ich części przez powstające kwasy), i proces przeprowadzić w wysokiej temperaturze, najlepiej poddając roztwór gotowaniu, i utrzymując tę temperaturę w przeciągu dostatecznie długiego czasu, np. 10 — 16 minut.

W praktyce fabrycznej wskazane jest stosowanie *wapna*, a nie *NaOH*, nietylko ze względu na koszty, lecz również: 1) z tej racji, że nadmiar użytego wapna może z łatwością być usunięty przez odsaturowanie, i 2) że wytworzone przez rozkład inwertu silnie zabarwione substancje zostają wtedy usunięte, częściowo przez sam wodorotlenek wapniowy, a głównie w czasie saturacji przez powstający węglan wapnia. Ponieważ z rozkładu inwertu powstaje pewna ilość soli wapniowych może być pożytecznem sodowanie klarówki.

W jednej z cukrowni, w której męczki żółte zawierały ok. 0,35% cukru przemienionego zastosowaliśmy z powodzeniem następującą *receptę* na niszczenie inwertu. Ilość użytego wapna wynosiła 0,5% na sklarowaną mączkę.

„Na 1000 *kg* sklarowanej mączki, po przygotowaniu klarówki na 60°— 65° Bx i zagrzaniu do wrzenia, dodać 2 *kg* sody a w parę chwil później 25 *l* mleka wapiennego à 20° Bé, poczem mieszać i podtrzymywać słabe wrzenie w ciągu 5 min. lub dłużej. Klarówkę spompować na II saturację, gdzie po dodaniu ok 0,2% wapna (na sok) odsaturować do zwykłej normy".

Zawartość cukru przemienionego z 0,32% na 100 Bx spadła do 0,08; zawartość soli wapniowych z 0,22 na 0,15% a zabarwienie, po odsaturowaniu, pozostało bez zmiany.

W cukrowniach, które stosują oddzielne oczyszczanie klarówek wapnem i gazem saturacyjnym można zastosować większą ilość wapna, np. 1,5%, i przez to po saturacji osiągnąć większe odbarwienie. Zresztą cukrownie, które stale oczyszczają klarówki tą metodą, nie dojdą, zapewne, nigdy do większej zawartości inwertu w melasach i mączkach.

W podobny sposób należy niszczyć inwert w odciekach i klarówkach rafinerskich, zawracanych do fabrykacji surowej.

STRESZCZENIE.

W Tablicy I podany jest skład melasów z 46 polskich cukrowni 1929/30. Zwraca uwagę znaczna rozpiętość zabarwienia poszczególnych melasów, które waha się od 257° St do 854°. W Tablicy II melasy podzielone są, według stopnia zabarwienia, na trzy grupy: I — o wysokiem zabarwieniu (przeciętnie 598°), II — o średniem (432°) i III — o niskiem zabarwieniu (336°). Melasy o wysokiem zabarwieniu posiadają znaczną za-

wartość cukru przemienionego (przeciętnie 0,53%) i niskie *pH* (7,5); melasy o niskiem zabarwieniu mają niską zawartość cukru przemienionego (0,15%) i wysokie *pH* (8,3). Przyczyną nadmiernie wysokiego zabarwienia melasów jest obecność w produktach cukru przemienionego, spowodowana przez dopuszczenie do kwaśnego (na fenoloftaleinę, lub nawet na lakmus) odczynu ostatnich cukrzyc. Źródłem cukru przemienionego są też często niższe produkty rafinerskie (odcieki), wprowadzone do fabrykacji „surowej“. Podane są sposoby pracy i kontroli, zapobiegające powstawaniu cukru przemienionego w produktach, oraz metoda niszczenia cukru przemienionego (w klarówkach) zapomocą gotowania z wapnem.

Coloration, pH et teneur en sucre inverti des mélasses polonaises

par le Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résumé.

Le tableau I contient des données analytiques sur la composition des mélasses de 46 sucreries polonaises de l'année 1929/30. Ce qui se fait surtout remarquer ce sont les écarts considérables entre la coloration des différentes mélasses: la coloration varie entre 257° et 854° Stammer. Dans le tableau II les mélasses sont groupées en trois catégories selon le degré de leur coloration; I-e catégorie: mélasses à haute coloration (598° Stammer) II-e catégorie: mélasses à coloration moyenne (432° St.) et III-e catégorie: mélasses à coloration basse (336° St.). Les mélasses du premier groupe accusent une teneur élevée en sucre inverti (0,53%) et une basse valeur de pH (7,5). Les mélasses du troisième groupe par contre ne contiennent que peu d'inverti (0,15%), leur pH est élevé (8,3). La cause d'une coloration excessive des mélasses est la présence d'inverti dans les produits. L'inverti se forme lorsque la réaction des masses—cuites arrière-produits devient acide à la phtaléine du phénol ou même au tournesol. L'origine de l'inverti dans les produits de sucrerie doit souvent être recherchée dans les arrière-produits de raffinerie (égouts de raffinerie) qui sont rentrés en sucrerie. L'auteur décrit le mode de travail et de contrôle qui empêche la formation de l'inverti dans les produits de sucrerie et un procédé qui sert à la destruction de l'inverti dans les sirops de refonte et qui consiste dans leur réchauffage avec de la chaux à l'ébullition.

Centralne Laboratorjum
Cukrownicze.

Luty, 1935 r.

IX.

Inż. WACŁAW REICHER.

Oznaczanie sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego, zawartych obok siebie w mieszaninie, według metody Kruisheer'a.*)

Ustawodawstwo nasze, jak wiadomo, przewiduje zwrot podatku akcyzowego od cukru [sacharoza + cukier przemieniony], zawartego w produktach cukierniczych, przeznaczonych na eksport. Przy produktach takich, zawierających obok cukru również syrop ziemniaczany czy też cukier skrobiowy, doniedawna, zwrot podatku akcyzowego od cukru miał miejsce dla pewnych określonych warunków a mian.: polaryzacja bezpośrednia produktu winna wynosić conajmniej 80° i winien on zawierać conajmniej 50% cukru, przyczem podatek zwracany bywał tylko od 50% cukru. Podstawą do zwrotu podatku był wynik analizy, wykonanej przez powołane do tego laboratorjum. Wykonanie tego rodzaju analizy nie przedstawia specjalnych trudności. Szczegółowe opisy odpowiednich metod i wyniki badania szeregu produktów cukierniczych podane były, między innemi, przez Dr. L. Nowakowskiego w Gazecie Cukrowniczej z r. 1909/10, **33**, 151 i 170.

W roku bieżącym (1935) wprowadzony został podatek akcyzowy również i od syropu ziemniaczanego oraz od cukru skrobiowego. Od produktów przeto cukierniczych eksportowanych zagranicę a zawierających cukier i syrop ziemniaczany (cukier skrobiowy) zwracany będzie podatek akcyzowy zarówno od cukru, jak i od syropu ziemniaczanego, lecz w różnej oczywiście wysokości. Ponieważ, jak wyżej wspomniano, podstawą do zwrotu akcyzy jest wynik odpowiedniej analizy, stała się aktualną sprawa wybrania odpowiedniej, dość pewnej, metody oznaczania sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego), zawartych obok siebie w różnego rodzaju produktach cukierniczych. Doniedawna, ilościowe oznaczenie tych składników, zawartych w mieszaninie, napotykało na duże trudności, było bardzo żmudne i niepewne. A dość rozpowszechniona metoda Juckenack'a i Pasternack'a, zapomocą której

---

*) Gaz. Cukr., **77**, (1935), str. 5.

oznaczano syrop ziemniaczany w mieszaninach z sacharozą, opiera się na niedość pewnej podstawie, jaką jest przyjęcie właściwej skręcalności syropów ziemniaczanych za wielkość stałą; skręcalność ta jednak ulega wahaniom w zależności od składu syropu ziemniaczanego i ta jej zmienność może być źródłem błędnych wyników analizy. W każdym zaś razie metoda ta nie nadaje się w tych wszystkich przypadkach, gdy zamiast syropu ziemniaczanego do wyrobu pewnych produktów użyty został cukier skrobiowy.

W r. 1929 ogłoszona została przez holenderskiego chemika Dr. C. I. Kruisheer'a[1]) metoda, która z dość dobrą dokładnością pozwala na ilościowe oznaczenie sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego), zawartych w mieszaninach. Do powstania tej metody przyczyniło się głównie szczegółowe opracowanie przez Kruisheer'a metody Kolthoff'a ilościowego oznaczania ketoz (fruktoza) obok aldoz (glukoza). Źródłem tej metody jest od dość dawna znana, jodometryczna metoda oznaczania aldoz obok ketoz [Romijn, Willstätter i Schudel, Auerbach i Bodländer i in.]. Polega ona na tem, iż zapomocą jodu w roztworze alkalicznym aldozy utleniają się do kwasów aldonowych w stosunku stechjometrycznym, podczas gdy ketozy w tych warunkach nie ulegają praktycznie zmianie; z ilości użytego roztworu jodu o znanem mianie oblicza się ilość aldoz. Metoda ta jednak daje dobre rezultaty tylko w czystych roztworach odpowiednich cukrów, a nie nadaje się w tych wszystkich przypadkach, w których oprócz cukru utlenianego (np. glukozy) mogą być obecne inne substancje, utleniające się pod wpływem jodu lub go wiążące, jak np. dekstryny, pochodzące z syropu ziemniaczanego. Metoda Kolthoff'a-Kruisheer'a jest niejako odwróceniem wspomnianej wyżej metody i polega na tem, iż przy odpowiedniem dobraniu warunków, utlenia się zapomocą jodu w alkalicznym roztworze wszystkie, za wyjątkiem fruktozy, substancje redukujące, zawarte w roztworze a pozostałą fruktozę oznacza się zapomocą metody redukcyjnej.

Oprócz wyżej wspomnianej metody oznaczania fruktozy, podkreślić należy zastosowanie przez Kruisheer'a nowej metody oznaczania cukrów redukujących a. m.: metody Schoorl'a. Dzięki użyciu tej metody umożliwione zostało zastosowanie tak zw. „silnej inwersji", podczas której dekstryny ulegają całkowitej hydrolizie na glukozę. Podczas tej silnej inwersji fruktoza, pochodząca z cukru przemienionego, ulega częściowemu zniszczeniu a produkty jej rozkładu, redukujące np. płyn Fehlinga, nie działają redukująco przy oznaczaniu cukrów redukujących metodą Schoorl'a. Zastosowanie przez Kruisheer'a tej „silnej inwersji" stało się podstawą metody ilościowego oznaczania, zawartych obok siebie w mieszaninie, sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego). Syrop ziemniaczany, jak wiadomo, składa się z glukozy + dekstryny + maltoza (drobne ilości, które nie są brane pod uwagę) + woda; wzajemny stosunek glukozy i dekstryn jest w pewnych granicach różny dla różnych syropów. Jednakże różnice między poszczególnemi syropami znikną jeśli poddamy je „silnej inwersji", podczas której dekstryny ulegną całkowitej

[1]) Dr. C. I. Kruisheer. Die Bestimmung von Stärkesirup und Stärkezucker neben Sacchorose und Invertzucker, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, **58**, (1929), 261.

W. Włostowska. O zastosowaniu metody Kolthoff'a-Kruisheer'a do oznaczania sacharozy w piwach. Centr. Labor. Chem. Państw. Monopolu Spirytusowego. Przemysł Chemiczny, **17**, (1933), 18.

hydrolizie. Cechą charakterystyczną każdego shydrolizowanego syropu będzie teraz tylko jego zdolność redukcyjna, wyrażona jako glukoza. Jak się przekonał Kruisheer, na podstawie szeregu zbadanych syropów ziemniaczanych, zdolność redukcyjna syropu po hydrolizie, wyrażona jako glukoza, odpowiada prawie ściśle zawartości suchej substancji nieshydrolizowanego syropu tak, że odpada nawet potrzeba stosowania spółczynnika 0,9, któryby należało brać pod uwagę ze względu na przyłączanie cząsteczek wody, jakie zachodzi przy hydrolizie dekstryn.

I

Schemat analizy roztworów, zawierających sacharozę, cukier przemieniony i syrop ziemniaczany w/g metody Kruisheer'a.

1) Podstawowy roztwór badanego produktu zawiera: cukier przemieniony, sacharozę oraz glukozę i dekstryny, pochodzące z syropu ziemniaczanego. W odpowiedniej części roztworu tego oznaczamy zawartość cukrów redukujących [R_1] metodą *Schoorl'a.* To R_1 składać się będzie z sumy cukru przemienionego oraz z glukozy, pochodzącej z syropu ziemniaczanego. W innej porcji tego samego roztworu podstawowego niszczymy glukozę i pewną zdolność redukcyjną dekstryn zapomocą roztworu jodu a pozostałą, nienaruszoną fruktozę oznaczamy, jako cukier redukujący zapomocą metody *Schoorl'a*; otrzymujemy wielkość — F_1.

2) Inną porcję podstawowego roztworu poddajemy tak zw. „słabej inwersji", podczas której zawarta w roztworze sacharoza ulega rozkładowi na równoważne ilości fruktozy i glukozy (podczas inwersji tej dekstryny praktycznie pozostają niezmienione). W tak zinwertowanym roztworze oznaczamy zawartość cukrów redukujących [R_2]; wielkość ta składa się: z cukru przemienionego zawartego w pierwotnym roztworze, z cukru przemienionego powstałego z inwersji sacharozy oraz z glukozy, pochodzącej z syropu ziemniaczanego.

W innej porcji roztworu, otrzymanego po słabej inwersji, niszczymy glukozę zapomocą alkalicznego roztworu jodu i zapomocą metody *Schoorl'a* oznaczamy pozostałą fruktozę [F_2], która pochodzi z cukru przemienionego, zawartego w pierwotnym roztworze oraz z cukru przemienionego, powstałego wskutek inwersji sacharozy.

3) Inną porcję podstawowego roztworu poddajemy t. zw. „silnej inwersji", podczas której oprócz zwykłej inwersji sacharozy zachodzi całkowity rozpad dekstryn na glukozę. Podczas tej silnej inwersji zachodzi również częściowe zniszczenie fruktozy (pochodzącej z cukru przemienionego, zawartego w pierwotnym roztworze oraz z powstałego wskutek inwersji sacharozy).

W tak zinwertowanym roztworze oznaczamy metodą *Schoorl'a*, zawartość cukrów redukujących [R_3] które składają się: z glukozy, pochodzącej *a)* z cukru przemienionego pierwotnego, *b)* z powstałego wskutek inwersji sacharozy, *c)* z syropu ziemniaczanego i *d*) ze shydrolizowanych dekstryn syropu ziemniaczanego oraz z pewnej ilości fruktozy, która nie uległa zmianie podczas silnej inwersji.

W innej części roztworu po silnej inwersji, po zniszczeniu całkowitem glukozy zapomocą alkalicznego roztworu jodu, oznaczamy pozostałą fruktozę [F_3] zapomocą metody *Schoorl'a.*

W ten sposób otrzymujemy 6 wielkości następujących: R_1, R_2, R_3, F_1, F_2 i F_3, dzięki którym możemy wyliczyć zawartość poszczególnych składników badanego roztworu, a m.:

G_1 = zawartość glukozy przed inwersją $= R_1 - F_1$ [I]
G_2 = „ „ po słabej inwersji $= R_2 - F_2$ [II]
G_3 = „ „ po silnej inwersji $= R_3 - F_3$ [III]
I_1 = „ cukru przemienionego przed inwersją $= 2F_1$ [IV]
I_2 = „ „ „ po słabej inwersji $= 2F_2$ [V]
S_1 = „ sacharozy przed inwersją $= 1{,}9\ [F_2 - F_1]$ [VI]
lub $= 0{,}95\,[R_2 - R_1]$ [VIa]
$S_x = S_1 + 0{,}95 \cdot I_1$ = zawartość sacharozy + cukier przemieniony, wyrażony jako sacharoza $= 1{,}9 \cdot F_2$ [VII]
Z = zawartość suchej substancji syropu ziemniaczanego (lub s. s. cukru skrobiowego) $= R_3 - F_2 - F_3$ [VIII]
D = zawartość dekstryn $= G_3 - G_2 = [R_3 - F_3] - [R_2 - F_2]$ [IX]

Ponieważ dla celów akcyzowych chodzi o ustalenie, jakie ilości syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego) oraz sacharozy użyte zostały do wyrobu danego produktu, niezależnie od tego, czy podczas wyrobu produktu tego część użytej sacharozy uległa inwersji czy też jej nie uległa, wystarczy w tych przypadkach stosowanie jedynie wzorów VII i VIII a wtedy odpadają oznaczenia R_1, R_2, F_1.

Odczynniki potrzebne do metody Kruisheer'a.

1) 4- normalny roztwór wodorotlenku sodowego [$NaOH$].
2) 4- normalny roztwór kwasu siarkowego [H_2SO_4].
3) 30%-wy roztwór HCl [9,5-normalny].
4) Roztwór jodu [13 *gr.* jodu+15 *gr.* jodku potasu do 100 cm^3 wody].
5) 20%-wy roztwór siarczynu sodowego [$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$].
6) 2%-wy „ „ „ „ „
7) 2%-wy roztwór skrobi rozpuszczalnej.

Szczegółowy opis badania w/g metody Kruisheer'a.

a) Oznaczenie zawartości cukrów redukujących przed inwersją—R_1.

W odpowiedniej ilości roztworu podstawowego badanego produktu [pod określeniem „odpowiedniej ilości“ rozumiemy—o czem mowa jeszcze będzie dalej — ilość roztworu nie większą aniżeli 25 cm^3, najlepiej 25 cm^3, zawierającą cukrów redukujących nie więcej niż 60 *mg*, najlepiej 30 — 50 *mg*] oznaczamy zawartość cukrów redukujących metodą S c h o o r l'a (opis dalej) i przeliczany na $^0/_0$ $^0/_0$ w stosunku do substancji wyjściowej.

b) Oznaczenie zawartości fruktozy przed inwersją—F_1.

25 cm^3 roztworu podstawowego odpipetowujemy do kolbki miarowej na 100 cm^3 i dodajemy 25 cm^3 wody lub też, o ile zachodzi potrzeba,— 50 cm^3 roztworu podstawowego już bez dodawania wody; [przy dobieraniu ilości roztworów, branych do badania na zawartość fruktozy kierujemy się następującą zasadą: w tych 25 cm^3 roztworu, względnie 50 cm^3, nie powinno być więcej suchej substancji cukrów aniżeli 0,9 *gr.*, a w przypadku, gdy badany produkt może zawierać większe ilości cukru skrobiowego (syropu ziemniaczanego) — 0,45 *gr.* Tą zasadą kierujemy się przy wszystkich dalszych oznaczeniach fruktozy].

Następnie alkalizujemy roztwór zapomocą 5 cm^3 4-normalnego ługu sodowego, poczem szybko dodajemy 16 cm^3 roztworu jodu, albo ewentualnie o tyle więcej, by otrzymać trwałe brunatne zabarwienie jodu. Po 5—7 minutach dodajemy 3 cm^3 4-normalnego kwasu siarkowego i usuwamy nadmiar jodu zapomocą 20%-go roztworu siarczynu sodowego, dodając go dopóty (przy końcu kroplami), dopóki nie otrzymamy pomarańczowo-żółtego zabarwienia roztworu, w którym niewiele już pozostało jodu (zazwyczaj wystarcza 6 — 10 cm^3); poczem dodajemy 4 — 5 kropel roztworu skrobi i resztę jodu usuwamy już zapomocą 2% go roztworu siarczynu sodowego możliwie ostrożnie, kroplami tak, jak przy mianowaniu. Teraz dodajemy kilka kropel metyloranżu i mniej więcej zobojętniamy roztwór zapomocą 4-normalnego ługu sodowego (pozostawiając b. słabo kwaśny odczyn roztworu — a więc do pierwszej zmiany barwy metyloranżu) — zazwyczaj wystarcza około 2 cm^3. Następnie chłodzimy kolbę do 20°, dopełniamy wodą do kreski i oznaczamy w odpowiedniej ilości roztworu zawartość cukrów redukujących — w tym przypadku fruktozy — zapomocą metody S c h o o r l'a. Otrzymaną liczbę na zawartość fruktozy przeliczamy na %% substancji wyjściowej.

Opisany wyżej sposób oznaczania fruktozy należy przeprowadzać możliwie precyzyjnie, trzymając się ściśle podanego przepisu i zwracać baczną uwagę na to, by brane do analizy ilości roztworu nie były większe, aniżeli jest to w przepisie podane. W przeciwnym przypadku grozi nam to, że podczas procesu utleniania jodem niecała glukoza ulegnie utlenieniu, a wtedy otrzymuje się na zawartość fruktozy liczby błędne, wyższe od rzeczywistych, i tem samem za niskie, z przeliczenia, na glukozę. W celu przekonania się o rzetelności otrzymanego wyniku pożądane jest wykonanie drugiego oznaczenia dla tego samego roztworu, lecz z dwa razy mniejszą ilością jego; obydwa wyniki powinny się zgadzać.

Wykonanie „słabej inwersji“.

50 cm^3 podstawowego roztworu odpipetowujemy do kolbki miarowej na 100 cm^3, dodajemy 5 cm^3 30%-go kwasu solnego i inwertujemy w przeciągu 10 minut w temp. 68° — 70° *C* w łaźni wodnej (termometr w łaźni i w kolbce). Następnie szybko chłodzimy, dokładnie zobojętniamy ługiem sodowym wobec metylorażnu (wystarcza około 12 cm^3 4 n. ługu), raz jeszcze chłodzimy do 20° *C* i dopełniamy wodą do kreski.

c) Oznaczenie zawartości cukrów redukujących po słabej inwersji — R_2. W odpowiedniej ilości roztworu oznaczamy, zawartość cukrów redukujących zapomocą metody S c h o o r l'a i otrzymane wyniki przeliczamy na %% w stosunku do substancji wyjściowej.

d) Oznaczenie zawartości fruktozy po słabej inwersji — F_2.

50 cm^3 roztworu (ze 100 cm^3, otrzymanych po słabej inwersji) odpipetowujemy do miarowej kolbki na 100 cm^3 i postępujemy dalej w identyczny sposób, opisany szczegółowo pod punktem *b*), poczem oznaczamy zawartość cukrów redukujących — w tym przypadku fruktozy — zapomocą metody S c h o o r l'a i otrzymaną liczbę przeliczamy na %% substancji wyjściowej.

Wykonanie „silnej inwersji“.

25 cm^3 roztworu podstawowego odpipetowujemy do kolbki miarowej na 100 cm^3 i dodajemy 25 cm^3 wody (względnie 50 cm^3 roztworu podstawowego, o ile zachodzi tego potrzeba i już bez dodawania wody); następnie dodajemy 5 cm^3 30%-go kwasu solnego i dokładnie w przeciągu 1 godziny ogrzewamy we wrzącej (100° C) łaźni wodnej (przy niskiem ciśnieniu

atmosferycznem — odpowiedni roztwór soli zamiast czystej wody w łaźni). Kolbka winna być zawieszona w łaźni, a nie opierać się na dnie. Łaźnię wodną należy ogrzewać energicznie tak, by w przeciągu 5-ciu minut od zanurzenia kolbki woda w łaźni znowu zaczęła wrzeć. Czas 1 godziny liczymy od chwili zanurzenia kolbki do łaźni. Po upływie godziny ogrzewania, wyjmujemy kolbkę z łaźni, szybko chłodzimy i dokładnie zobojętniamy jej zawartość ługiem sodowym wobec metyloranżu. W przypadku, gdy po inwersji roztwór posiada silne zabarwienie, maskujące zabarwienie metyloranżu, dodajemy ściśle 11,9 cm^3 4-normalnego ługu sodowego, które są równoważnikiem 5-ciu cm^3 30%-go kwasu solnego, użytego do inwersji. Po zobojętnieniu chłodzimy roztwór do 20° C i dopełniamy wodą do kreski. Odsączanie roztworu do ewentualnie powstałego osadu jest zbyteczne.

e) Oznaczanie zawartości cukrów redukujących po „silnej inwersji" — R_3. W odpowiedniej ilości roztworu oznaczamy zawartość cukrów redukujących zapomocą metody Schoorl'a i otrzymane wyniki przeliczamy na %% w stosunku do substancji wyjściowej.

f) Oznaczanie zawartości fruktozy po silnej inwersji — F_3. 50 cm^3 roztworu, po silnej inwersji, odpipetowujemy do kolbki miarowej na 100 cm^3 i postępujemy dalej w identyczny sposób, opisany pod punktem *b*), — poczem w otrzymanym roztworze oznaczamy zawartość cukrów redukujących — w tym przypadku fruktozy — zapomocą metody Schoorl'a i otrzymane wyniki przeliczamy na %% w stosunku do substancji wyjściowej.

Opisana metoda oznaczania sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego), zawartych w mieszaninie, nadaje się w/g Kruisheer'a do oznaczania tych substancyj we wszelkiego rodzaju produktach cukierniczych i t. p. Oparcie metody tej, jak już było powiedziane, na całkowitej hydrolizie dekstryn uniezależnia otrzymywanie wiarogodnych wyników nietylko od składu syropu ziemniaczanego, użytego do wyrobu odpowiedniego produktu (stosunek ilościowy glukozy do dekstryn), lecz również i od tego, czy do wyrobu danego produktu użyty został cukier skrobiowy zamiast syropu ziemniaczanego. Możność wyliczenia, na zasadzie otrzymanych wyników, ilości dekstryn, zawartych w badanym produkcie pozwala na stwierdzenie, czy do wyrobu produktu użyty został syrop ziemniaczany, czy też cukier skrobiowy; wiadomo bowiem, iż w syropach ziemniaczanych stosunek dekstryn do glukozy jest mniej więcej równy, podczas gdy w cukrze skrobiowym, zawartość glukozy jest około sześciokrotnie (lub siedmiokrotnie) większa, aniżeli dekstryn.

Kilka słów poświęcić należy produktom zawierającym *przetwory owocowe* jak np. marmolady i t. p. Owoce, jak wiadomo, zawierają pewne ilości cukrów (sacharozę, glukozę, fruktozę). Wynik analizy takich produktów nie daje nam jednak odpowiedzi na to, jaka część cukru pochodzi z samych owoców (zresztą niewielka) a jaka została dodana. Poza tem fakt, iż w owocach zawartość glukozy i fruktozy naogół nie jest jednakowa — może być źródłem powstawania pewnych błędów przy przeliczaniu wyników analizy. Jednak jak stwierdził Kruisheer na podstawie analiz wielu gatunków owoców i marmolad z nich otrzymanych, wielkość możliwych błędów, wynikających z niejednakowej zawartości glukozy i fruktozy w owocach, przy analizach marmolad, nie przekracza 2—3% względnych. Z punktu widzenia interesów akcyzy wspomniane wyżej błędy mogłyby być skompensowane przez wprowadzenie pewnej stałej poprawki, stosowanej do wyników analiz produktów, zawierających przetwory owocowe.

Należy zaznaczyć również, iż metody Kruisheer'a w całej rozciągłości nie można stosować dla produktów, zawierających cukier mlekowy (laktozę) np. mlecznej czekolady; laktoza bowiem podczas „silnej inwersji" ulega hydrolizie na glukozę i galaktozę i w ogólnym rachunku policzona byłaby jako syrop ziemniaczany. Słaba inwersja natomiast, praktycznie biorąc, nie narusza laktozy i dlatego metodę powyższą można stosować w części dotyczącej oznaczania sacharozy i cukru przemienionego również w przypadkach obecności laktozy.

Z punktu widzenia analityki cukrowniczej byłoby ciekawem zastosowanie metody Kruisheer'a do oznaczania tego, co zwykliśmy nazywać cukrem przemienionym, t. j. mieszaniną równych ilości glukozy i fruktozy. Szczególne znaczenie miałaby ta metoda dla dalszych produktów rafinerji, które zawierać mogą większe ilości cukru przemienionego; ten cukier przechodząc cały proces fabrykacji, wielokrotnie podlegający działaniu wyższych temperatur ulega, jak wiadomo, częściowemu rozkładowi, szczególnie zaś fruktoza, jako o wiele wrażliwsza na działanie czynników chemicznych i fizycznych. I to, co zwykliśmy nazywać cukrem przemienionym, jak dowiódł tego Leonard Grzybowski[1]), w końcowych produktach rafinerskich, nie jest już nim, w rzyczywistem tego słowa znaczeniu, a przeważa w nim rzeczywiście glukoza, jako odporniejsza. Metoda Kruisheer'a mogłaby również dać dokładną odpowiedź na to, jaki jest rzeczywisty skład cukru przemienionego produktów rafinerskich.

W tem miejscu należy przypomnieć, iż w r. 1903 opracowana została przez Leonarda Grzybowskiego metoda[2]) oznaczania sacharozy, rafinozy, glukozy i cukru przemienionego, znajdujących się obok siebie w mieszaninach.

II.

Oznaczanie cukrów redukujących zapomocą metody Schoorl'a[3]), *z zastosowaniem metody rodanowej Bruhns'a odmianowywania pozostałej niezredukowanej miedzi.*

Cechy charakterystyczne metody Schoorl'a, odróżniające ją od innych metod oznaczania cukrów redukujących są następujące:

1) Zastosowanie odczynnika Luff'a zamiast płynów Fehling'a

2) Dłuższy czas gotowania roztworu cukru z odczynnikiem, a m.: 10 min. Odczynnik Luff'a różni się tem od płynów Fehling'a i im podobnych, że zamiast kwasu winowego zawiera kwas cytrynowy, a zamiast ługu sodowego, węglan sodowy. Przy przygotowaniu odczynnika tego zlewa się razem roztwory siarczanu miedziowego, kwasu cytrynowego i węglanu sodowego, przyczem odczynnik ten jest trwały; mamy więc do czynienia z jednym roztworem, co jest pewnem uproszczeniem w pracy. Odczynnik Luff'a jest specyficznym środkiem utleniającym dla aldoz i ketoz, jednakże przez zwykłe aldehydy nie jest redukowany, co świadczyć może o jego odporności na uboczne wpływy redukcyjne. Zastosowanie węglanu sodowego zamiast

---

[1]) Leonard Grzybowski, Źródła strat w rafinerji i sposoby kontrolowania G. C. **16**, (1901), 437, 458.

[2]) Leonard Grzybowski, G. C. **20**, (1903), 461, 488 i 583.

[3]) N. Schoorl. Zucker-Titration Z. f. Untersuchung der Lebensmittel **57**, (1929), 566.

ługu sodowego sprawia, iż alkaliczność jego jest niższa, aniżeli płynów Fehling'a, dzięki czemu nie działa on niszcząco na cząsteczki cukrów. Wreszcie zaznaczyć należy, iż reaguje on wolniej z cukrami redukującymi, aniżeli płyny Fehling'a.

Schoorl wykonał szereg badań z odczynnikiem Luff'a nad wpływem czasu gotowania na zdolność redukującą szeregu cukrów [glukoza, fruktoza, laktoza, maltoza] i wyznaczył szereg odpowiednich krzywych. Na podstawie badania tego przekonał się, iż nawet po upływie 30 minut gotowania proces redukcji nie dobiega końca; jednakże stwierdził, iż po upływie ok. 10 minut gotowania przebieg krzywych redukcji jest już łagodny, dzięki czemu nieduże różnice w czasie gotowania w tym okresie czasu w małym już stopniu wpływają na otrzymane wyniki. Poza tem stwierdził Schoorl, iż po upływie ściśle 10 minut gotowania krzywe dla glukozy i fruktozy przecinają się, dzięki czemu opracowana mogła być jedna tablica dla glukozy i fruktozy a tem samem i dla cukru przemienionego. Ta zgodność wyników przy 10 minutach gotowania dla fruktozy, glukozy i cukru przemienionego została poza tem stwierdzona przed odpowiednie doświadczenia. Z tych wszystkich względów obrany został 10 minutowy czas gotowania. Co się tyczy okresu czasu, potrzebnego do zagrzania do wrzenia odczynnika Luff'a z roztworem cukrów redukujących [Schoorl poleca zagrzewać na wolnym płomieniu w ciągu 2-ch minut, trzymając kolbę w ręku], to nie gra on tak ważnej roli, jak przy innych metodach z płynami Fehling'a, gdyż przy metodzie Schoorl'a redukcja zaczyna się dopiero w momencie wrzenia i długi stosunkowo czas gotowania (10 minut) niweluje ewentualnie powstałe, drobne różnice. Przy płynach Fehling'a natomiast, redukcja zaczyna się prawie z chwilą rozpoczęcia ogrzewania i dlatego przepis, dotyczący czasu zagrzewania musi być bardzo ściśle sprzestrzegany.

Sposób oznaczania ilości niezredukowanej miedzi, według rodanowej metody Bruhns'a (sposób ten, jak się przekonał Kruisheer, jest niezbędny do otrzymania dobrych wyników dla wielkości F_3) polega na redukcyjnem działaniu jonu jodowego na jon miedziowy, podczas którego wydziela się ilość jodu, równoważna ilości niezredukowanej miedzi; jod odmianowuje się zapomocą tiosiarczanu. Schemat reakcji jest następujący: $Cu^{\cdot\cdot} + J' \longrightarrow Cu^{\cdot} + J$. Jony miedziawe usuwa się zapomocą rodanku potasowego, który daje nierozpuszczalny rodanek miedziawy. Przy stosowaniu metody Bruhns'a tlenku miedziawego nie odcedza się, co jest uproszczeniem pracy oraz usunięciem źródła błędów, wynikających z możliwości częściowego utlenienia tlenku miedziawego przy odcedzaniu.

Odczynniki potrzebne do metody Schoorl'a.

1) Odczynnik Luff'a [0,1-normalny w stosunku do miedzi i 2-normalny w stosunku do węglanu sodowego] przyrządzamy jak następuje:

25 *g* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ch. cz., pozbawiony żelaza) rozpuszczamy w 100 cm^3 wody. 50 *g* kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) rozpuszczamy w 50 cm^3 wody i 388 *g* sody krystalicznej ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) rozpuszczamo w 300—400 cm^3 letniej wody w litrowej kolbie miarowej. Następnie zlewamy roztwór kwasu cytrynowego do roztworu węglanu sodowego i do tej samej kolby dolewamy roztworu siarczanu miedzi, chłodzimy i dopełniamy wodą do kreski.

2) Roztwór jodku potasowego (KJ) ch. cz.: 16,6 *g* w 100 cm^3 wody.

3) 25% kwas solny (niezawierający żelaza).

4) Roztwór rodanku potasowego (*KCNS*): 20 *g* w 100 *cm*³ wody.
5) 0,1-normalny roztwór tiosiarczanu sodowego.
6) 2%-wy roztwór skrobi rozpuszczalnej.

Tablica do met. Schoorl'a
dla 25 cm³ roztworu cukrów, 25 cm³ odczynnika Luff'a i 10 minutowego gotowania.

*cm*³ 0,1 normalnego tiosiarczanu sodowego	Glukoza, fruktoza lub cukier przemieniony		Laktoza		Maltoza	
	mg	Δ	*mg*	Δ	*mg*	Δ
1	2,4	2,4	3,6	3,7	3,9	3,9
2	4,8	2,4	7,3	3,7	7,8	3,9
3	7,2	2,5	11,0	3,7	11,7	3,9
4	9,7	2,5	14,7	3,7	15,6	4,0
5	12,2	2,5	18,4	3,7	19,6	3,9
6	14,7	2,5	22,1	3,7	23,5	4,0
7	17,2	2,6	25,8	3,7	27,5	4,0
8	19,8	2,6	29,5	3,7	31,5	4,0
9	22,4	2,6	33,2	3,8	35,5	4,0
10	25,0	2,6	37,0	3,8	39,5	4,0
11	27,6	2,7	40,8	3,8	43,5	4,0
12	30,3	2,7	44,6	3,8	47,5	4,1
13	33,0	2,7	48,4	3,8	51,6	4,1
14	35,7	2,8	52,2	3,8	55,7	4,1
15	38,5	2,8	56,0	3,9	59,8	4,1
16	41,3	2,9	59,9	3,9	63,9	4,1
17	44,2	2,9	63,8	3,9	68,0	4,2
18	47,1	2,9	67,7	4,0	72,2	4,3
19	50,0	3,0	71,7	4,0	75,5	4,4
20	53,0	3,0	75,7	4,1	80,9	4,5
21	56,0	3,1	79,8	4,1	85,4	4,6
22	59,1	3,1	83,9	4,1	90,0	4,6
23	62,2		88,0		94,6	

Schemat badania.

Oznaczamy po pierwsze w ślepej próbie miano odczynnika Luff'a (zawartości miedzi dwuwartościowej) zapomocą rodanowej metody Bruhns'a i wyrażamy je w *cm*³ 0,1-normalnego triosiarczanu. Następnie świeżą porcję odczynnika gotujemy z badanym roztworem cukrów w prze-

ciągu 10 minut; podczas tego gotowania część miedzi zostaje zredukowana do tlenku miedziawego przez cukry redukujące. Pozostałą miedź niezredukowaną oznaczamy przez mianowanie tiosiarczanem, stosując rodanową metodę Bruhns'a, i wyrażamy wynik również w cm^3, 0,1-normalnego tiosiarczanu. Różnica między liczbą cm^3, otrzymaną przy ślepej próbie i przy właściwem oznaczeniu, da nam liczbę cm^3 0,1-normalnego $Na_2S_2O_3$, odpowiadającą ilości zredukowanej miedzi a tem samem — ilości cukrów redukujących, zawartych w badanym roztworze. W załączonej tablicy odnajdujemy ilość cukru redukującego, wyrażoną w miligramach.

Szczegółowy opis badania.

Nastawienie miana odczynnika Luff'a, jak i poszczególne oznaczenia zawartości cukrów redukujących przeprowadzamy w sposób następujący:

25 cm^3 odczynnika Luff'a odmierzamy bardzo dokładnie (najlepiej z biurety) do erlenmeyerki na 300 cm^3, następnie dodajemy roztworu cukrów redukujących, maximum 25 cm^3. W tych 25 cm^3 nie powinno być więcej cukrów redukujących aniżeli 60 *mg*, najlepiej 30 — 50 *mg*. O ile dodaliśmy mniej niż 25 cm^3 roztworu, to dodajemy jeszcze wody destylowanej tyle, byśmy wraz odczynnikiem Luff'a mieli ogółem 50 cm^3 płynu. Przy nastawianiu miana oczynnika Luff'a, do 25 cm^3 odczynnika tego dodajemy 25 cm^3 wody.

Następnie po wrzuceniu do erlenmeyerki kilku kawałeczków pumeksu (ewentualnie odrobiny talku) zagrzewamy jej zawartość do wrzenia na wolnym płomieniu (trzymając kolbę w ręku) w ciągu 2 minut, poczem możliwie szybko nasadzamy na erlenmeyerkę chłodnicę zwrotną i ustawiamy ją wraz z chłodnicą na siatce miedzianej, pokrywającej płytkę azbestową z wykrojonym pośrodku otworem kolistym średnicy 6 — 7 *cm*; licząc od tej chwili gotujemy płyn, odpowiednio uregulowawszy wielkość płomienia, w przeciągu ściśle 10 minut. Po upływie tego czasu usuwamy płomień, chłodnicę, zdejmujemy erlenmeyerkę z siatki i chłodzimy w zimnej wodzie, poczem po upływie 5 minut przystępujemy do następujących czynności:

do kolbki z ochłodzonym płynem wlewamy 3 cm^3 roztworu jodku potasu, następnie bardzo ostrożnie (*silne pienienie*!), lecz możliwie jak najszybciej, 20 cm^3 25$^0/_0$-go kwasu solnego. Po energicznem skłóceniu, podczas którego winno ustać gwałtowne wydzielanie się CO_2, wlewamy do kolbki 10 cm^3 roztworu rodanku potasowego i mianujemy 0,1-normalnym tiosiarczanem, pod koniec mianowania dodając 1 cm^3 roztworu skrobi. Mianowanie jest ukończone, gdy niebiesko-szare zabarwienie płynu przejdzie w kremowe ze słabym odcieniem fioletowym. Przy pewnej wprawie można rozpoznać koniec mianowania po tem, że ostatnia kropla tiosiarczanu wpadając do płynu nie wywołuje już żadnej zmiany zabarwienia i w miejscu jej padania można zaobserwować odrobinę cieczy przeświecającej.

Odczytaną liczbę zużytych cm^3 0,1-normalnego tiosiarczanu odejmujemy od liczby cm^3 tiosiarczanu, które zużyliśmy przy nastawianiu miana odczynnika Luff'a [25 cm^3 odczynnika + 25 cm^3 wody, 10 minut gotowania i t. d.]. W załączonej tablicy odczytujemy liczbę *mg* cukru redukującego odpowiadającą liczbie cm^3 zużytego 0,1-tiosiarczanu.

Podaną tablicą można się również posiłkować i w zmienionej skali oznaczeń, w sposób następujący: przy większych ilościach cukrów redukujących, gdy bierzemy do oznaczenia np. 50 cm^3 roztworu cukrów redukujących i 50 cm^3 odczynnika Luff'a i zużywamy np. 20 cm^3 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$, to od-

powiadającą temu ilość np. fruktozy znajdziemy podwajając ilość fruktozy, odpowiadającą 10 cm^3 0,1 n $Na_2S_2O_3$ a więc $25{,}0 \times 2 = 50{,}0$ mg. W tym więc przypadku zwiększyliśmy dwukrotnie skalę tablicy odpowiednio do podwojonej skali oznaczenia. W przypadku natomiast, gdy do oznaczenia bierzemy mniejszą ilość roztworu aniżeli 25 cm^3 np. 5 cm^3 roztworu cukrów redukujących i 5 cm^3 odczynnika Luff'a i zużywamy np. 4 cm^3 0,1 n $Na_2S_2O_3$, to odpowiadającą temu ilość np. fruktozy znajdziemy zmniejszając pięciokrotnie ilość fruktozy odpowiadającą w tablicy 20 cm^3 0,1 $Na_2S_2O_3$, a więc $53{,}0 \times \frac{1}{5} = 10{,}6$ mg. W tym wypadku skalę tablicy zmniejszyliśmy pięciokrotnie, odpowiednio do pięciokrotnie zmniejszonej skali oznaczenia (5 cm^3 roztworu cukrów i 5 cm^3 edczynnika Luff'a zamiast 25 cm^3 roztworu cukrów i 25 cm^3 odczynnika Luff'a).

Opisaną metodę Schoorl'a stosuje się również do oznaczania zawartości cukru przemienionego w produktach cukrowniczych.

III. Część doświadczalna.

W celu poznania ze strony praktycznej opisanych metod, wykonaliśmy szereg oznaczeń analitycznych. Chodziło nam o zapoznanie się z metodami samej pracy, opanowanie wszystkich czynności oraz o przekonanie się o dokładności otrzymywanych wyników i wielkości ewentualnych błędów, jakie przy wykonaniu analizy mogą powstawać.

Po pierwsze postanowiliśmy wykonać szereg oznaczeń zdolności redukujących cukrów zapomocą metody Schoorl'a którą wielokrotnie stosować trzeba przy opisanych metodach analizy. Oznaczyliśmy więc kilkakrotnie miano odczynnika Luff'a; odczynnik ten początkowo odmierzaliśmy zapomocą pipety. Kilka pierwszych wyników różniło się między sobą o kilka dziesiątych centymetra 0,1 n tiosiarczanu; w przypuszczeniu, że przy stosunkowo gęstym roztworze, jakim jest odczynnik Luff'a, odmierzanie pipetą nie jest dość dokładne, przy następnych próbach odczynnik ten odmierzaliśmy zapomocą biurety i otrzymane wtedy wyniki zgadzały się ze sobą w granicach 0,1 cm^3 0,1 n tiosiarczanu. Zgodne wyniki otrzymywaliśmy zarówno przy bezpośredniem oznaczaniu miana odczynnika, jak i po 10-minutowem gotowaniu z chłodnicą zwrotną, jak to ma miejsce przy oznaczaniu cukrów redukująch. Następnie przygotowaliśmy roztwór cukru przemienionego z kryształu rafinowanego, [3,5 g cukru + 50 cm^3 wody w kolbce na 100 cm^3 + 5 cm^3 30% kw. solnego ogrzewano 10 minut w temp. 68^0 — 70^0 C, poczem ochłodzono zobojętniono ługiem sodowym i dopełniono do kreski]. W odpowiedniej ilości otrzymanego roztworu oznaczono zawartość cukru przemienionego metodą Schoorl'a; otrzymallśmy 99,8% w stosunku do ilości wyjściowej — zatem wynik zupełnie dobry. Wszystkie czynności przy wykonywaniu analizy metodą Schoorl'a z zastosowaniem sposobu Bruhns'a, oznaczania pozostałej niezredukowanej miedzi, okazały się bardzo proste, przejście barwy przy mianowaniu dość ostre i możliwości błędów przy wykonywaniu analizy ograniczone do minimum. Szczególnie dogodne jest to, że przy metodach tych wyeliminowane jest dość kłopotliwe odcedzanie i przemywanie wytrąconego Cu_2O.

Z tego samego roztworu cukru przemienionego wzięliśmy odpowiednią ilość na oznaczenie fruktozy; według wymagań metody Kruisheer'a zniszczyliśmy glukozę zapomocą roztworu jodu w alkalicznem środowisku i po-

zostałą fruktozę oznaczyliśmy jak wyżej opisano. Otrzymaliśmy również wynik zupełnie dobry.

Następnem badaniem było wykonanie analizy próbki syropu ziemniaczanego; przy analizie tej wykonaliśmy oznaczenie cukrów redukujących: 1) bezpośrednio w roztworze syropu, 2) po przeprowadzeniu słabej inwersji i 3) po przeprowadzeniu silnej inwersji; otrzymaliśmy więc wielkości R_1, R_2 i R_3 i liczby następujące: $R_1 = 41{,}9\%$, $R_2 = 43{,}4\%$ i $R_3 = 85{,}4\%$. Różnica między R_2 i R_1 [$= 1{,}5\%$] świadczy o tem, iż podczas słabej inwersji zachodzi w pewnym, niewielkim, stopniu hydroliza dekstryn (Kruisheer w pracy swej mówi o różnicach 1,5 — 2,0%). Na zasadzie otrzymanych liczb badany syrop zawierał glukozy (według R_2) — 43,4%, i dekstryn — 42,0% [85,4 — 43,4].

Fakt ten, iż wielkość R_2 jest nieco wyższa od wielkości R_1 nasuwa przypuszczenie, że przy analizowaniu mieszanin, zawierających syrop ziemniaczany, sacharozę i cukier przemieniony otrzymywać się będzie na zawartość sacharozy wyniki nieco wyższe od rzeczywistych, jeśli do obliczania jej stosować będziemy wzór VI*a* (patrz rozdział I), w którym występuje wielkość R_2. Z tych względów, w omówionym przypadku, do obliczania zawartości sacharozy należałoby raczej stosować wzór VI, w którym występuje jedynie wielkość F. Fakt częściowej hyrolizy syropu ziemniaczanego nie wpływa natomiast zupełnie wtedy, gdy obliczamy zawartość sacharozy+cukier przemieniony, wyrażony jako sacharoza z wzoru VII ($1{,}9 . F_2$).

W celu dalszego wypróbowania opisanych metod wykonaliśmy 2 analizy mieszanin, zawierających w różnych stosunkach sacharozę, cukier przemieniony i syrop ziemniaczany. Jako sacharozy używaliśmy czystego kryształu rafinowanego; cukier przemieniony przygotowaliśmy z tegoż kryształu i po inwersji zobojętniliśmy ługiem sodowym. W kolbach miarowych przygotowaliśmy roztwory tych substancyj o znanem stężeniu i braliśmy do analizy mieszaninę znanych objętości tych roztworów. Wyniki zamieszczone są w tablicy I.

TABLICA I

Skład mieszanin	I		II	
	Wzięto do badania	Znaleziono	Wzięto do badania	Znaleziono
Sacharozy	47,53%	47,34%	53,63%	53,70%
Cukru przemienionego	11,88%	12,71%	23,46%	24,36%
Suchej substancji syropu ziemniaczanego	40,59%	39,51%	22,90%	22,50%

Jak widać z załączonego zestawienia wyniki na zawartość sacharozy są bardzo dokładne; różnice natomiast występują dla cukru przemienionego; w obu przypadkach otrzymaliśmy wyniki wyższe o 0,8 — 0,9%; dla syropu ziemniaczanego w obu przypadkach — wyniki nieco niższe. Wyższe liczby dla cukru przemienionego nasuwają przypuszczenie, iż przyczyną tego może być częściowa inwersja sacharozy; przy oznaczaniu bowiem wielkości F (w tym przypadku chodzi głównie o wielkość F_1), w pewnym okresie wykonywania czynności analitycznych, pracujemy w środowisku kwaśnem.

W każdym jednak razie otrzymane różnice nie przekraczają 1% i uznać je należy za zadawalające.

W dalszym ciągu wykonaliśmy kilka próbnych analiz produktów cukierniczych a m.: cukierków pełnych, czekolady nadziewanej i chałwy. Głównem nasuwającem się tu zagadnieniem jest sprawa odpowiedniego przygotowania roztworu do analizy. Jak wiadomo, różne produkty cukiernicze, jak np. czekolada, chałwa i t. p. zawierają pewne ilości substancyj, nierozpuszczalnych w wodzie. Ponieważ przy przygotowaniu próbek produktów tych do analizy, rozpuszczamy je w wodzie i w kolbach miarowych dopełniamy wodą do kreski a potem cedzimy, zachodzi potrzeba wprowadzenia poprawki na objętość tych substancyj nierozpuszczalnych, jak również poprawki na objętość tłuszczów, zawartych w pewnych produktach, które wpływają na zmniejszenie objętości roztworu wodnego w taki sam sposób, jak stałe substancje nierozpuszczalne. Objętość substancyj nierozpuszczalnych oznaczyć można bądź pośrednio, bądź też bezpośrednio.

1) Pośredni sposób oznaczania jest następujący: odważamy dwa razy np. po 13,0 *gr* średniej próbki badanego produktu; jedną odważkę rozpuszczamy w kolbce miarowej na 100 cm^3, drugą — w kolbce na 200 cm^3; po dodaniu pewnej ilości celitu, dopełnieniu wodą do kreski i przecedzeniu, oba roztwory polaryzujemy w rurce na 200 *mm*. Jeśli oznaczymy polaryzację roztworu z kolbki na 100 cm^3 przez a, polaryzację zaś roztworu z kolbki na 200 cm^3 przez b, to objętość nierozpuszczalnych substancyj, odpowiadających odważce produktu znajdziemy ze wzoru Scheibler'a

$$x = 100 \cdot \frac{a - 2b}{a - b}$$

2) Objętość substancyj nierozpuszczalnych bezpośrednio oznaczyć można w sposób następujący:

Przygotowany roztwór badanego produktu wraz ze substancjami nierozpuszczalnemi odcedzamy przez sączek, zebrane na sączku substancje przemywamy kilkakrotnie zimną lub letnią wodą, poczem suszymy w suszarce. Następnie przenosimy je do suchej, zważonej kolbki na 100 cm^3 i ważymy ponownie; wreszcie zalewamy je w kolbce pewną ilością wody, ogrzewamy czas jakiś na łaźni wodnej w celu wypędzenia powietrza, chłodzimy do 20° C, i dopełniamy wodą do kreski i znowu ważymy. Dzięki tym czynnościom znajdujemy objętość wody, która dopełnia substancje zawarte w kolbce do objętości 100 cm^3, z różnicy odnajdujemy objętość substancyj nierozpuszczalnych.

Drugiem zagadnieniem, wymagającem rozpatrzenia, jest sprawa stosowania octanu ołowiu do klarowania przygotowywanych do analizy roztworów produktów cukierniczych. Wiadomą jest rzeczą, iż zasadowy octan ołowiu jest dobrym środkiem klarującym; lecz wtedy, gdy chodzi o znaczenie zawartości cukrów redukujących stosowanie go nie jest zalecane, gdyż strąca on jakoby częściowo cukry redukujące. W tych przypadkach zaleca się używanie obojętnego octanu ołowiu. Obojętny octan ołowiu jest jednak słabszym już środkiem klarującym i nie wiadomo, czy przy stosowaniu go dałoby się otrzymać z różnych produktów cukierniczych dostatecznie klarowne roztwory. W celu wyjaśnienia tej sprawy byłoby celowe wykonanie szeregu analiz porównawczych różnego rodzaju próbek produktów cukierniczych, przygotowanych w laboratorjum o dokładnie znanej zawartości cukru przemienionego, sacharozy i syropu ziemniaczanego. O ileby badania

takie wykazały, że octan ołowiu (szczególnie zasadowy) nie wpływa ujemnie na dokładność oznaczeń, byłoby to dużem uproszczeniem w przygotowywaniu roztworów do analizy.

Nie mając możności wykonania takich analiz porównawczych i ze względu na wspomniane wątpliwości, co do stosowania octanu ołowiu, przygotowaliśmy do analizy roztwory z czekolady nadziewanej i z chałwy w sposób następujący: po pierwsze próbki produktów tych ekstrahowaliśmy eterem w celu usunięcia tłuszczów, następnie wraz z gilzą, po odpowiedniem rozdrobnieniu, przenosiliśmy do kolb miarowych, rozpuszczaliśmy w wodzie zimnej, dobrze mieszaliśmy i po dodaniu pewnej ilości celitu i dopełnieniu wodą do kreski — cedziliśmy. Roztwory otrzymywaliśmy prawie zupełnie klarowne. Poprawkę na objętość substancyj nierozpuszczalnych oznaczaliśmy bezpośrednio w sposób wyżej opisany. Roztwór klarowny z cukierków pełnych otrzymaliśmy przez zwykłe rozpuszczenie i odcedzenie po dodaniu celitu.

Skład produktów zanalizowanych podany został przez fabrykę, która nam dostarczyła ich łaskawie do badania. Otrzymane przez nas wyniki dość dobrze zgadzały się z liczbami podanemi przez fabrykę. Maksymalne różnice nie przekraczały 2% względnych i to dla składników, których zawartość w produktach badanych nie była niższa, aniżeli 50%. Poszczególnych wyników nie publikujemy, ze wzdlędu na dyskrecjonalny charakter otrzymanych informacyj.

Wykonane analizy miały charakter orjentacyjny i nie mogą być oczywiście ostatecznym sprawdzianem opisanych metod. Jednakże sama zasada tych metod, bardzo przejrzysta i przekonywująca, jak również dość dobre wyniki analiz, wykonanych z roztworami czystemi, każą przypuszczać, iż opisane metody winny znaleźć szerokie zastosowanie przy analizie produktów cukierniczych.

Na zakończenie składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za kierownictwo w pracy oraz p. Inż. J. Zaleskiemu za pomoc przy wykonywaniu doświadczeń.

STRESZCZENIE.

Podane zostały podstawy i dokładne przepisy wykonawcze metody Kruisheer'a, zapomocą której można oznaczać sacharozę, cukier przemieniony i syrop ziemniaczany, zawarte obok siebie w mieszaninach. Opisana została również metoda oznaczania cukrów redukujących Schoorl'a, którą należy stosować przy analizowaniu wspomnianych mieszanin. Podane metody nadają się do analizowania produktów cukierniczych.

W celu bliższego poznania opisanych metod, wykonano szereg oznaczeń analitycznych. Oznaczono cukier przemieniony, otrzymany z czystego kryształu rafinowanego i fruktozę zawartą w cukrze przemienionym; wyniki otrzymano zupełnie dobre. Następnie zbadano próbkę syropu ziemniaczanego i zanalizowano dwie sztuczne mieszaniny, zawierające znane ilości sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego — wyniki otrzymano zadowalające. Wreszcie wykonano 3 próbne analizy produktów cukierniczych, a m.: czekolady nadziewanej, cukierków pełnych i chałwy.

Emploi de la méthode de Kruisheer au dosage du saccharose, du sucre inverti et du sirop de glucose se trouvant mélangés ensemble.

par l'Ingénieur W. REICHER.

Rêsumé.

L'auteur examine les principes théoriques de la méthode de Kruisheer à l'aide de laquelle on peut faire le dosage du saccharose, du sucre inverti et du sirop de glucose qui se trouvent mélangés ensemble. Une description détaillée de cette méthode ainsi que de la méthode de Schoorl qui sert au dosage des sucres réducteurs et qui doit être employée à l'analyse des mélanges mentionnés est ensuite donnée par l'auteur. Ces méthodes peuvent être appliquées à l'analyse des produits sucrés.

Dans le but de mieux apprécier ces méthodes on effectua plusieurs déterminations analytiques. On exécuta le dosage du sucre inverti obtenu à partir du sucre raffiné pur et le dosage du lévulose contenu dans le sucre inverti; les résultats étaient tout à fait satisfaisants. On analysa ensuite un échantillon de sirop de glucose et deux mélanges artificiels dont les teneurs en saccharose, en sucre inverti et en sirop de glucose étaient connues; les résultats étaient aussi satisfaisants. On effectua enfin trois analyses de produits sucrés, à savoir: de chocolat fourré, de bonbons remplis et d'une espèce de sorbet.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze — Czerwiec 1935 r.

X.

Inż. JERZY ZALESKI.

Metody oznaczania cukru przemienionego,

polecone do zbadania przez VIII Zjazd Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej w Amsterdamie w r. 1932*)

W literaturze, dotyczącej analityki cukrowniczej bodajże najwięcej pisano o oznaczaniu cukru przemienionego. Studjując tę literaturę spotykamy się z nazwiskami bardzo wielu badaczy, z których każdy dorzucił wskazówki do poznania tej wysoce interesującej sprawy. Podstawą, na której w większości doświadczeń oparte jest oznaczanie cukru przemienionego wobec sacharozy, jest różnica w zachowaniu się tych cukrów w stosunku do alkalicznego roztworu miedzi. Działanie alkalicznego roztworu soli miedziowej na cukry było znane od bardzo dawna, pierwszym jednak, który zastosował alkaliczny roztwór miedzi do odróżnienia glukozy od sacharozy był Trommer w r. 1841 (Annalen der Chemie [Liebig] 39,360). Metoda Trommer'a była ulepszona w r. 1844 przez Barreswill'a (Journal de Pharmacie [3] 6,301,388).

Niesposób jest w ramach niniejszego artykułu podać choćby pobieżny spis artykułów, dotyczących sprawy oznaczania cukru przemienionego, ani metod jego oznaczania. Już w r. 1919 dr. P. Beyersdorfer podał w Zeitschrift des Vereins der Deutsch. Zuck. (**59**, 1919, 438) spis literatury dotyczącej tego tematu, gdzie wymienia 146 artykułów opublikowanych od r. 1859—1915 w wymienionem piśmie i w Zeistschr. f. d. Rübenzuckerindustrie, nie wymieniając artykułów podanych w innych pismach, a i od tego czasu literatura tego tematu wzbogaciła się bardzo wieloma pracami różnych badaczy.

Stanęliśmy więc na gruncie VIII-ego Zjazdu Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej, której 5-ym tematem

*) Gaz. Cukr., **77**, (1935), 109.

posiedzeń było oznaczanie cukru przemienionego i tylko te metody tutaj opiszemy. Autorami wspomnianych metod są:

1) F. Baerts i G. Binard,
2) Brown, Morris i Millar,
3) Lane i Eynon,
4) H. Main,
5) A. Herzfeld i Max Müller,
6) R. Ofner,
7) H. Pellet i J. Babiński
8) L. Pick,
9) E. Saillard,
10) N. Schoorl.

1) Metoda F. Baerts i G. Binard'a. [1])

Metoda polega na mierzeniu czasu odbarwienia barwnika, błękitu metylenowego w roztworze alkalicznym przez cukier przemieniony.

Odczynniki: 1% roztwór błękitu metylenowego firmy Dr. G. Grübler et Co Lipsk. Płyn Fehling'a II: 346 *g* soli Seignette'a + 100 *g* $NaOH$ (pro anal.) rozpuszczone w 1 litrze.

Postępowanie: Rozpuszcza się w kolbce miarowej na 50 cm^3 10 *g* cukru w małej ilości zimnej wody destylowanej, dodaje się 0,5 cm^3 płynu Fehling'a II i 0,5 cm^3 1%-ego roztworu błękitu metylenowego, dopełnia się do kreski wodą destylowaną. Przelewa się wszystko do erlenmeyerki na 250 cm^3 opatrzonej chłodnicą zwrotną Liebig'a. Ogrzewa się roztwór w ten sposób, aby doprowadzić do zagotowania w przeciągu 2 do 2 m. 10 sek. Mierzy się czas pomiędzy momentem zagotowania się płynu w całej masie, a momentem odbarwienia. Z czasu potrzebnego na odbarwienie odczytuje się z tablicy 1 zawartość procentową cukru przemienionego.

Tablica 1.

do metody Baerts — Binard'a

Czas	% inwertu	Czas	% inwertu
0'14"	0,50	1'51"	0,06
0'23"	0,20	2'23"	0,05
0'36"	0,15	3'13"	0,04
0'58"	0,10	5'17"	0,03
1'04"	0,09	9'25"	0,02
1'14"	0,08	18'	0,01
1'32"	0,07	35'	0,00

2) Metoda Brown, Morris i Millar'a. [2])

Odczynnik: 34,6 *g* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 173 *g* soli Seignette'a + 65 *g* $NaOH$ rozpuszczone w wodzie dest. do 1 litra.

[1]) La Sucrerie Belge (1932/3) 309-321; Bulletin de l'association de Chimistes **40**, (1933), 275/6.

[2]) Handbook of Sugar Analysis. C. A. Browne (1912), 425. J. Chem. Soc. Trans. **71**, 281.

Postępowanie: 50 cm^3 tego odczynnika daje się do zlewki o objętości 250 cm^3 i średnicy 7,5 *cm*. Zlewkę wkłada się do wrzącej łaźni wodnej i kiedy roztwór osiągnie tę samą temperaturę co łaźnia, wpuszcza się odmierzoną ilość roztworu cukrowego oraz 100 cm^3 gotującej się destylowanej wody. Zlewkę, przykrytą szkiełkiem zegarkowem wypukłością do wewnątrz, ogrzewa się ściśle 12 minut. Tlenek miedziawy odsącza się przez rurkę Soxhlet'a, zamienia na miedź metaliczną, lub na tlenek miedziowy i waży. Z wagi otrzymanej miedzi otrzymuje się, według tablicy 2, ilość cukru w *mg*, zawartą w ilości cukru wziętego do badania.

Tablica 2.

do metody Brown, Morris i Millar'a.

Cu w *mg*	Ilość inwertu w *mg*	*Cu* w *mg*	Ilość inwertu w *mg*	*Cu* w *mg*	Ilość inwertu w *mg*
97,5	50	203,4	105	300,2	160
107,6	55	212,8	110	308,6	165
117,6	60	222,0	115	316,7	170
127,5	65	231,1	120	325,1	175
137,3	70	240,0	125	333,1	180
146,8	75	248,9	130	341,0	185
156,6	80	257,8	135	349,0	190
166,2	85	266,3	140	357,0	195
175,5	90	275,0	145	365,0	200
184,8	95	283,2	150	372,6	205
194,1	100	291,5	155		

3) Metoda Lane i Eynon'a. [1])

Odczynniki: 1) Płyn Fehling'a I: 69,2 *g* ch. czyst. $CuSO_4 . 5H_2O$ rozp. w wodzie dest. do 1 litra, 2) płyn Fehling'a II: 346 *g* soli Seignette'a ($KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$) + 100 *g* ch. czyst. $NaOH$ rozpuszczone w wodzie do 1 litra. 3) przefiltrowany 1%-wy roztwór wodny błękitu metylenowego.

Postępowanie: 10,00 cm^3 (lub 25,00 cm^3) roztworu świeżo zmieszanych płynów Fehling'a miesza się w kolbie z płaskiem dnem na 300—400 cm^3 na zimno z 15 cm^3 odpowiednio rozcieńczonego roztworu cukrowego, odmierzonego z biurety i ogrzewa na siatce azbestowej z otworem (jak przy met. Herzfeld'a). Już po 15-tu sekundach od początku wrzenia ocenić można, czy cała miedź

[1]) Journal Soc. Chem Ind. **42,** (1923), 32. Anleitung zu Untersuchungen in der Zuckerindustrie. Spengler (1932), 143.

została zredukowana. O ile na oko widać, że w roztworze jest jeszcze miedź, dodaje się następne 10 cm^3 roztworu cukru, gotuje znowu 15 sekund, patrzy i te manipulacje powtarza się dotąd, aż uzyska się prawie końcowy punkt, to znaczy, aż niebieskie zabarwienie cieczy prawie zniknie. Wtedy dodaje się, nieprzerywając gotowania, kilka kropel roztworu błękitu metylenowego i następnie roztworu cukrowego kroplami, aż zabarwienie cieczy gotowanej przejdzie w czerwone, lub pomarańczowe. Kolba nie powinna być zdejmowana z siatki i czas gotowania nie powinien przekraczać 3-ch minut od chwili dodania ostatniej dawki 10 cm^3 roztworu cukrowego. Biureta powinna mieć wyciągnięty i wygięty koniec, aby nie była narażona na wpływ ciepła i pary, gdyż para musi bez przerwy wydobywać się z kolby, aby przeszkodzić napływowi powietrza, od którego błękit metylenowy zpowrotem się zabarwia. Biuretę dogodnie jest trzymać w ręku podczas dolewania roztworu cukru i winna ona być zakończona ściskaczem, ponieważ szklany kurek może przy ogrzaniu pęknąć.

Pierwsza próba służy tylko jako wstępna. Przy powtórzeniu daje się na zimno prawie całkowitą ilość roztworu cukru (znaną z próby wstępnej) do roztworu Fehling'a przed ogrzewaniem, a więc tyle, aby do zupełnego odbarwienia brakowało mniej niż 1 cm^3 roztworu cukru. Ciecz ogrzewa się jak poprzednio i gotuje 2 minuty (umiarkowanie). Następnie dodaje się bez odstawiania płomienia 3—5 kropli roztworu błękitu metylenowego i roztworu cukru kroplami, aż do zmiany barwy. Dodawanie kroplami roztworu cukrowego trwać może najwyżej 1 minutę. W ten sposób całkowite gotowanie trwa 3 minuty. Jeżeli mamy wątpliwości co do odbarwienia, można kolbę (1—2 sek.) potrzymać nad białym papierem. Dłużej przerywać gotowania nie należy, gdyż następuje zniebieszczenie. Roztwór miedziowy musi posiadać przy tej metodzie ściśle znany skład, gdyż on tu jest roztworem mierzącym. Pipety, któremi go się bierze, winne być ściśle skalibrowane na 5,00 cm^3 (lub 12,50 cm^3) na wylew. Do obliczenia ilości cukru przemienionego z ilości zużytych cm^3 roztworu cukru służy tablica (Tablica dla 25,00 cm^3 płynu Fehlinga znajduje się w wymienionym podręczniku Spengler'a na str. 172).

Przy opracowywaniu tablicy wzięto pod uwagę, że przed ogrzewaniem z roztworem Fehling'a wzięto roztworu cukru o 0,4—0,8 cm^3 mniej niż potrzeba do całkowitego odbarwienia, a podczas trzeciej minuty dodano tę resztę po 2 krople w odstępach 10—15 sekundowych. Do tych szczegółów należy się stosować przy badaniu. Przy obecności dużej ilości sacharozy próba wstępna daje zwykle wyższe wyniki niż następna. Przy 10 *gr* sacharozy w 100 cm^3 roztworu, zazwyczaj obie liczby są jednakowe. Metoda ta nadaje się dla cukrów bogatszych w inwert.

4) Metoda H. Main'a [1]).

Odczynniki: 1) Roztwór Fehling'a I: 34,639 *g* czyst. kryst. $CuSO_4 . 5H_2O$ rozpuszczone w wodzie destyl. i dopełnione do 500 cm^3. 2) 173 *g* soli Seignette'a + 50 *g* $NaOH$ + 14,647 *g* K_4FeCy_6 rozpuszczone

---

[1]) International Sugar Journal **34**, (1932), 213—217.
„ „ „ **34**, (1932), 460—461.

Tablica 3.

do metody Lane i Eynon'a.

Ilość zużytych cm^3 roztworu cukru	Bez sacharozy	1 *g* sacharozy w 100 cm^3.	5 *g* sacharozy w 100 cm^3	10 *g* sacharozy w 100 cm^3	25 *g* sacharozy w 100 cm^3
	mg inwertu	*mg* inwertu	*mg* inwertu	*mg* inwertu	*mg* inwertu
15	336	333	317	307	289
16	316	312	297	288	271
17	298	295	280	271	255
18	282	278	264	256	240
19	267	264	250	243	227
20	254,5	251,0	238,0	230,5	216
21	242,9	239,0	226,7	219,5	206
22	231,8	228,2	216,4	209,5	197
23	222,2	218,7	207,0	200,4	187
24	213,3	209,8	198,3	192,1	179
25	204,8	201,6	190,4	184,0	171
26	197,4	193,8	183,1	176,9	164
27	190,4	186,7	176,4	170,4	158
28	183,7	180,2	170,3	164,3	152
29	177,6	174,1	164,5	158,6	147
30	171,7	168,3	159,0	153,3	142
31	166,3	163,1	153,9	148,1	137
32	161,2	158,1	149,1	143,4	132
33	156,6	153,3	144,5	139,1	128
34	152,2	148,9	140,3	134,9	124
35	147,9	144,7	136,3	130,9	121
36	143,9	140,7	132,5	127,1	117
37	140,2	137,0	128,9	123,5	114
38	136,6	133,5	125,5	120,3	111
39	133,3	130,2	122,3	117,1	107
40	130,1	127,0	119,2	114,1	104
41	127,1	123,0	116,3	111,2	102
42	124,2	121,0	113,5	108,5	99
43	121,4	118,2	110,9	105,8	97
44	118,7	115,6	108,4	103,4	94
45	116,1	113,1	106,0	101,0	92
46	113,7	110,6	103,7	98,7	90
47	111,4	108,2	101,5	96,4	88
48	109,2	106,0	99,4	94,3	86
49	107,1	104,0	97,4	92,3	84
50	105,1	102,0	95,4	90,4	82

w wodzie dest. i dopełnione do 500 cm^3. 3) 5 n roztwór $NaOH$. 4) 1 g błękitu metylenowego rozpuszczony w wodzie i dopełniony do 100 cm^3.

Aparatura: Łaźnia wodna — zwyczajny kuchenny żelazny garnek wewnątrz ocynowany o pojemności 13,5 litrów (3 gallony), zaopatrzony w dopływ gorącej wody, potrzebnej dla uzupełniania wody wyparowanej. Probówki z cienkiego szkła (Monax) długości 150 *mm*, średnicy wewnętrznej 38 *mm* i wagi 50—55 *g*.

Pływaki — są to trochę węższe probówki, z otworem wyciągniętym w krótką kapilarę. Powinny lekko się wsuwać w wyżej wymienione probówki. Długość ich od początku zwężenia do dna — 100 *mm*, a całkowita długość — 170 *mm*. W łaźni trzymane są probówki przez imadła, umocowane na odpowiednim pręcie.

Postępowanie: Przed przystąpieniem do oznaczania inwertu z 3-ech pierwszych odczynników przygotowuje się jeden w sposób następujący: bierze się równe objętości odczynników 1) i 2) i na jedną objętość tej mieszaniny dodaje się jedną objętość 5 n roztworu $NaOH$. Roztwór ten autor nazwał „L. F. S. extra alkaline". Roztwór cukru: 20 g cukru w 100 cm^3 roztworu. Stosuje się 5 probówek, do których się nalewa:

do 1-ej	— 4 cm^3	roztworu cukru,	12 cm^3 wody,	4 cm^3 odczynnika L. F. S. extra alkaline
do 2-ej	— 8 cm^3	„ „	8 cm^3 „	4 cm^3 „ „
do 3-ej	— 16 cm^3	„ „	—	4 cm^3 „ „
do 4-ej	— 16 cm^3	„ „	—	2 cm^3 „ „
do 5-ej	— 16 cm^3	„ „	—	1 cm^3 „ „

Dodaje się do każdej probówki 2 krople błękitu metylenowego, miesza przez obracanie zawartości, wkłada się do próbówek pływaki i usuwa przez przyciskanie pływaków bańki powietrza. Przymocowuje się do imadeł na pręcie i wstawia się wszystkie razem ściśle na 5 minut do kociołka, zawierającego wrzącą wodę. Po upływie tego czasu wyjmuje się na chwilę probówki i obserwuje się odbarwienie.

Jeżeli zawartość wszystkich probówek jest odbarwiona — inwertu jest ponad 0,80%.

Jeżeli jedna probówka pozostała niebieska	inwertu jest od	0,37—0,80%	(kolumna 1 tabl. 4),
„ dwie probówki pozostały niebieskie	„ „ „	0,18—0,36%	(„ 2 „ „),
„ trzy „ „ „	„ „ „	0,09—0,17%	(„ 3 „ „),
„ cztery „ „ „	„ „ „	0,06—0,08%	(„ 4 „ „),

Jeżeli zaś wszystkie probówki pozostały niebieskie, to prowadzimy ogrzewanie następne 5 minut. Jeżeli płyn po upływie tego czasu w jednej probówce się odbarwi, wtedy ilość inwertu wynosi od 0,01 do 0,04%. Jeżeli zabarwienie się nie zmieniło, to zawartość inwertu jest poniżej 0,01%. W tym przypadku powtarza się doświadczenie z 15, 20, 25, 30 cm^3 roztw. cukru i ogrzewając 10 minut poszukuje się rezultatów w kolumnie 7 tablicy 4. Jeżeli jest mniej inwertu od 0,004% to do oznaczenia stosujemy roztwór cukru 30 g w 100 cm^3 i poszukujemy rezultatów w kolumnie 8 tablicy 4. Znalazłszy, w której kolumnie są rezultaty bierze się 15, 20, 25, 30, 35 cm^3 badanego roztworu do badania, a stosując coraz mniejsze interwały osiąga się wymagany stopień dokładności.

Tablica 4.

do metody H. Main'a.

	Kolumna 1	Kolumna 2	Kolumna 3	Kolumna 4	Kolumna 5	Kolumna 6	Kolumna 7	Kolumna 8
Cukru w *gr* na 100 cm^3 →	5	10	20	20	20	30	20	30
L.F.S. alkaliczne cm^3 →	4	4	4	2	1	1	1	1
Czas ogrzewania minut →	5	5	5	5	5	5	10	10
Ilość roztworu przed redukcją	procent inwertu							
15	0,832	0,384	0,182	0,0878	0,0390	0,0265	0,0106	0,0085
16	0,779	0,356	0,170	0,0828	0,0381	0,0251	0,0095	0,0071
17	0,740	0,338	0,161	0,0783	0,0368	0,0229	0,0086	0,0060
18	0,704	0,324	0,153	0,0739	0,0348	0,0208	0,0079	0,0052
19	0,670	0,310	0,146	0,0697	0,0323	0,0191	0,0074	0,0045
20	0,638	0,296	0,140	0,0660	0,0299	0,0177	0,0069	0,004
21	0,608	0,283	0,134	0,0628	0,0279	0,0166	0,0065	0,0035
22	0,581	0,270	0,128	0,0600	0,0262	0,0158	0,0061	0,0031
23	0,556	0,256	0,123	0,0575	0,0249	0,0151	0,0058	0,0028
24	0,533	0,243	0,118	0,0553	0,0237	0,0145	0,0055	0,0025
25	0,512	0,232	0,113	0,0530	0,0226	0,0139	0,0052	
26	0,493	0,222	0,109	0,0510	0,0216	0,0133	0,0050	0,002
27	0,476	0,215	0,105	0,0491	0,0207	0,0128	0,0047	
28	0,459	0,209	0,101	0,0473	0,0198	0,0123	0,0045	0,0015
29	0,444	0,203	0,097	0,0455	0,0190	0,0119	0,0043	
30	0,429	0,198	0,0935	0,0438	0,0182	0,0114	0,0041	
31	0,415	0,193	0,090	0,0424	0,0175	0,0109	—	
32	0,402	0,189	0,0865	0,0408	0,0168	0,0105	—	
33	0,390	0,185	0,083	0,0393	0,0162	0,0101	—	
34	0,380	0,181	0,080	0,0380	0,0156	0,0097	—	
35	0,370	0,178	0,0765	0,0369	0,0151	0,0094	—	

5) Metoda Herzfeld-Max Müller'a [1]).

Odczynniki: 1) 69,2 *g* chem. czyst. $CuSO_4.5H_2O$ rozp. w w. dest. do 1 litra — roztw. Fehlinga I 2) 346 *g* chem. czyst. $KNaC_4H_4O6 \cdot 4H_2O + 100$ *g* ch. cz. $NaOH$ w w. dest. do 1 litra — roztw. Fehlinga II. Obydwa te roztwory winny być oddzielnie trzymane i dopiero w odpowiedniej chwili mieszane w równych ilościach. Po 25 cm^3 obydwu płynów, a więc 50 cm^3 roztworów Fehling'a służy do utlenienia 250 mg inwertu. (Potem okazało się, że tylko dla 200 mg inwertu).

Postępowanie: Do 50 cm^3 roztworu cukrowego (zawierającego 10 *g* cukru, w tem najwyżej 200 mg inwertu), znajdującego się w erlenmeyerce na 300 cm^3, (wszelkie inne naczynia są niedopuszczalne) dodaje się 50 cm^3 mieszaniny roztworów Fehling'a (po 25 cm^3 każdego) i stawia na siatce drucianej, obłożonej tekturą azbestową, posiadającą okrągłe wycięcie ∅ 80 *mm*. Zaznaczyć należy, że tektura azbestowa winna być *na siatce*, a nie pod siatką. Gładki kant wycięcia w tekturze winien ściśle przylegać do kolby i dokładnie chronić boki kolby od płomienia. Ogrzewa się dość silnym płomieniem. Ogrzewanie winno trwać od $3^1/_2$ do 4 minut. Po zagotowaniu gotuje się ściśle 2 minuty i na tak zmniejszonym płomieniu, że ciecz jeszcze wyraźnie wrze. Należy wykluczyć wszelkie zdejmowania, lub przesuwania kolby podczas ogrzewania, gdyż prowadzi to do błędnych wyników. Początek gotowania liczy się od tego momentu, w którym pęcherzyki pary wydobywają się z całości roztworu.

Po ukończeniu gotowania dodaje się natychmiast z cylindra 100 cm^3 wody destylowanej, wygotowanej i ochłodzonej. Przeszkadza się w ten sposób dalszemu działaniu płynów Fehling'a. Następnie sączy się przez filtr azbestowy, założony w rurce Soxhlet'a i redukuje w strumieniu wodoru do miedzi metalicznej.

Przez Max Müllera wprowadzona zmiana polega na tem, że dobrze oddzielony na filtrze tlenek miedziawy wymywa się najpierw gorącą wodą, aby dokładnie usunąć wszelkie organiczne ciała, w pierwszym rzędzie sacharozę i kwas winowy. Potem przenosi się lejek z odsączonym tlenkiem miedziawym na inną czystą kolbę ssawkową, skrapia się powoli roztworem siarczanu żelaza lub ałunu żelazowego, aż tlenek miedziawy rozpuści się i zejdzie z sączka i wymywa sączek wygotowaną zimną wodą destylowaną. Roztwór żelazowy zawiera około 100 *g* soli w litrze.

W przesączu znajduje się teraz równoważna ilość siarczanu żelazawego, odpowiadająca tlenkowi miedziawemu, którą się mianuje po zakwaszeniu kwasem siarkowym przy pomocy 0,1 *n* $KMnO_4$. 1 cm^3 0,1 *n* $KMnO_4$ odpowiada 6,357 *mg* *Cu*. Tablica 5 służy do przeliczenia ilości miedzi na $^0/_0$ inwertu.

6) Metoda Ofner'a [2]).

Metoda polega na strącaniu tlenku miedziawego odczynnikiem posiadającym mniejszą alkaliczność i zawierającym fosforan sodowy.

Odczynniki: 1) 5 *g* $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 10$ *g* bezwodn. ch. cz. $Na_2CO_3 + 300$ *g* potłuczonej soli Seignette'a i 50 *g* kryst. $Na_2HPO_4 \cdot \cdot 12H_2O$ rozpuszcza się w litrowej kolbie miarowej do około 900 cm^3 w wodzie przy możliwie pokojowej temperaturze. W końcu, ażeby rozpu-

---

[1]) Zeitschrift des Vereins d. D. **35,** (1885), 1008—1012. Anleitung zu Untersuchungen in der Zuckerindustrie Spengler (1932), 123-124 oraz 133-135.

[2]) Zeitschrift f. d. Zuckerindustrie Čech. Rep. **56** (1931/32), 249 — 255.

Tablica 5.
do metody Herzfeld Max Müller'a.

mg Cu	% inwertu	*mg* Cu	% inwertu	*mg* Cu	% inwertu
50	0,05	140	0,51	230	1,02
55	0,07	145	0,53	235	1,05
60	0,09	150	0,56	240	1,07
65	0,11	155	0,59	245	1,10
70	0,14	160	0,62	250	1,13
75	0,16	165	0,65	255	1,16
80	0,19	170	0,68	260	1,19
85	0,21	175	0,71	265	1,21
90	0,24	180	0,74	270	1,24
95	0,27	185	0,76	275	1,27
100	0,30	190	0,79	280	1,30
105	0,32	195	0,82	285	1,33
110	0,35	200	0,85	290	1,36
115	0,38	205	0,88	295	1,38
120	0,40	210	0,90	300	1,41
125	0,43	215	0,93	305	1,44
130	0,45	220	0,96	310	1,47
135	0,48	225	0,99	315	1,50

ścić resztę soli Seignette'a ogrzewa się na łaźni wodnej. Po oziębieniu dopełnia się do kreski, dodaje węgla aktywowanego, lub ziemi okrzemkowej i cedzi do ciemnej butelki.

2) Roztwór tiosiarczanu: 4,00 *g* ch. cz. kryst. $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ rozp. w wodzie do 500 cm^3.

3) Roztwór jodu: 2,05 *g* ch. cz. jodu rozpuszcza się przy pomocy 10 *g* ch. czyst. *KJ*, wolnego od jodu w małej ilości wody i dopełnia się do 500 cm^3. Przechowuje się w ciemnej flaszce. 1 cm^3 odpowiada 1 *mg* inwertu.

4) Roztwór skrobi: 2,5 *g* rozpuszczalnej skrobi i ok. 10 *mg* jodku rtęciowego zarabia się małą ilością wody i wlewa do $^1/_2$ litra gotującej się wody (po odstawieniu palnika) następnie miesza pewien czas pałeczką.

5) $\pm$ 1*n* kw. solny: 98 *g* albo 82 cm^3 stężonego kw. solnego (1,19) rozcieńcza się wodą destylowaną do 1 litra.

6) Roztwór fosforanu sodowego: 100 *g*. kryst. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ rozp. się do 1 litra.

Postępowanie: Autor podaje oznaczenie inwertu osobno dla białego cukru, syropów, cukru surowego, dalszych rzutów i melasu. Poniższy opis dotyczy cukru surowego I rzutu.

2 razy po 76,8 cm^3 roztworu służącego do polaryzacji (52 g do 200 cm^3) przelewa się do kolby miarowej na 200 cm^3, dodaje się 15 cm^3 roztworu fosforanu sodowego, dopełnia do kreski, dodaje się około 1 g dobrego węgla aktywowanego (Norit), dobrze miesza, pozostawia w spokoju na 15 minut i cedzi. 50 cm^3 przesączu, co odpowiada 10 g cukru daje się do erlenmeyerki na 300 cm^3 (o ile cukier zawiera więcej niż 0, 15$^0/_0$ inwertu należy wziąć odpowiednio mniej i dopełnić do 50 cm^3 wodą destyl.) dodaje się 50 cm^3 roztworu miedziowego (1) i szczyptę grubiej potłuczonego pumeksu lub talku, stawia się na płaskiej siatce drucianej, leżącej na płytce azbestowej posiadającej okrągłe wycięcie i zwykłym palnikiem bunzenowskim doprowadza się zawartość kolby do wrzenia. Spokojne wrzenie utrzymuje się w ciągu 5 minut. W tym celu dobrze jest tak przykręcić płomień, aby koniec jego dostawał tylko do środka wycięcia w azbeście. Po przejściu tych 5 minut natychmiast zawartość kolby ochładza się przez wstawienie do zimnej wody. Po ochłodzeniu dodaje się po ściance 15 cm^3 n kw. solnego w celu rozpuszczenia Cu_2O i natychmiast z biurety 20 cm^3 roztworu jodu. Jod musi być w nadmiarze. Po dodaniu jodu kolbę się zamyka i pozostawia na 2 minuty, wstrząsając co jakiś czas. Dodaje się następnie 5 cm^3 roztworu skrobi i odmianowuje jod roztworem tiosiarczanu. Ilość cm^3 jodu zużyta na utlenienie Cu_2O, od której odejmuje się 1 cm^3 jodu, jako korektę na jod zużyty przez obecność sacharozy, daje ilość zawartego inwertu w miligramach. (1 cm^3 jodu odpowiada 1 mg inwertu.

7) Metoda: Pellet'a i Babińskiego[1]).

Odczynniki: 1) Roztwór miedziowy: 34,64 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozp. w wodzie dest. do 500 cm^3.

2) 180 g soli Seignette'a + 60 g $NaOH$ rozp. w wodzie destyl. do 500 cm^3.

3) Kwaśny ałun żelazowy: 1 cz. nasyconego na zimno $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 1 cz. 10$^0/_0$ H_2SO_4 + 2 cz. wody dest.

4) Roztwór nadmanganjanu potasowego: 1 cm^3 = 0,005 g miedzi.

Postępowanie: Do zlewki o $\emptyset$ 45 mm i wysokości 90 mm nalewa się zapomocą pipet 10 cm^3 roztworu miedziowego, 10 cm^3 roztworu soli Seignette'a i 30 cm^3 roztworu cukru o znanej zawartości cukru. Do zlewki wkłada się termometr, oparty na 3-ch szklanych nóżkach i w ten sposób przygotowaną zlewkę wstawia się do łaźni wodnej, ogrzanej uprzednio do 68°C., którą to temperaturę reguluje się następnie tak, aby termometr znajdujący się w zlewce wskazywał 61—62°C. Wahania nie powinny przekraczać 1°C. Proces dogrzewania trwa 3 — 4 minut. Roztwór utrzymuje się w temperaturze 61 — 62°C w przeciągu 10 minut, poczem dodaje się natychmiast 50 cm^3 zimnej wygotowanej destyl. wody i sączy przez warstwę azbestu pod próżnią. Po przemyciu osadu gorącą wodą wrzuca się azbest do zlewki, przemywa lejek ałunem żelazowym ponad zlewką, rozpuszcza w zlewce strącony Cu_2O i mianuje nadmanganjanem do wystąpienia różowego zabarwienia.

Ilość cm^3 roztworu nadmanganjanu pomnożona przez 5 daje nam ilość mg Cu. Mnożąc zaś ilość mg Cu przez spółczynnik 0,615 otrzymuje się mg cukru przemienionego zawartego w 30 cm^3 roztworu. Autor twierdzi, że przy tej metodzie sacharoza nie wytrąca tlenku miedziowego i spółczynnik 0,615 można stosować tak dla mieszaniny sacharozy i inwertu jak i dla roztworu samego inwertu.

---

[1]) Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego (1915), 1 — 27.

8) Metody L. Pick'a [1]).

Autor podaje 3 metody oznaczania cukru przemienionego:

„a"	metoda	wagowa	ze stosowaniem węgla drzewnego,
„b"	„	miarowa	„ „ talku,
„c"	„	jodometryczna	„ „ „

„a". Metoda wagowa.

Odczynnik: 1) roztwór Fehlinga I: 69,3 *g*, czyst. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozp. do 1 litra.

2) Roztwór Fehlinga II: W 500 cm^3 wody rozpuszcza 346 *g* najczystszej soli Seignette'a, dodaje rozpuszczony i przefiltrowany przez azbest 100 *g* $NaOH$ i dopełnia do 1 litra. Albo 232 *g* czystego kw. winowego rozpuszcza w przefiltrowanym przez azbest roztworze 150 *g* $NaOH$ i dopełnia do 1 litra (Z. f. ZInd. Č. R. **48** (1923/4), 425).

3) Węgiel drzewny: „das offizinelle Carbotiliae der Apotheken" gotuje się z kw. azotowym (1 : 4), myje się wodą i wypala w przykrytym tyglu porcelanowym. Otrzymuje się wtedy materjał wolny od smoły, o znikomej zawartości popiołu. Do każdego oznaczenia inwertu nabiera się łopatką 25—35 *mg*.

Na dnie tygla Gooch'a układa się 2 pasujące krążki z miedzianej tkaniny drucianej i zalewa się azbestem, który uprzednio był spreparowany kw. solnym, następnie rozcieńczonym II płynem Fehlin'ga, wreszcie wymyty wodą. Gdy tygiel posiada już dostatecznie grubą warstwę azbestu, wypala się go w czerwonym żarze i wstawia się gorący razem z trójkątem do naczynia na dnie którego znajduje się gorący około 70% alkohol metylowy. Wtedy się naczynie szybko zamyka i pozwala ostygnąć (redukcja miedzi sposobem Stanek'a). Następnie tygiel wstawia się do suszarki ogrzanej do 110°, po wysuszeniu — do eksykatora i po ostygnięciu waży.

Postępowanie: 50 cm^3 roztworu cukrowego [powinny zawierać 10 *g* badanego cukru (tablica 6), lub 5 *g* (tablica 7)] przenosi się do półlitrowej kolby Erlenmeyera, wlewa się tamże przy pomocy oddzielnych pipet po 25 cm^3 obydwu płynów Fehling'a, miesza, aż do rozpuszczenia wodorotlenku miedzi i wsypuje się łopatką odpowiednią porcję węgla drzewnego. Po skłóceniu stawia się kolbę na siatce drucianej o otworach około 1 *mm*. Siatka leży na azbestowej tekturze mającej okrągły otwór ∅ 6,5 *cm*.

Kolbę ogrzewa się na silnym gazowym lub spirytusowym płomieniem i doprowadza do wrzenia w przeciągu 3 minut. Za początek wrzenia uważa się chwilę, kiedy bańki pary pokryją połowę powierzchni cieczy. Gotuje się 2 minuty na zmniejszonym płomieniu i uważa, żeby ciecz wyraźnie się gotowała.

Na 5 sekund przed końcem gotowania odsuwa się płomień i dokładnie przy końcu 2-ej minuty gotowania nalewa się do kolby 100 cm^3 wygotowanej destylowanej wody i cedzi przez tygiel Gooch'a. Przemywa się 300 cm^3 gorącej wody, potem suszy i wyżarza w czerwonym żarze w piecu elektr. Węgiel spala się bez trudności. Jeżeli tygiel jest ogrzany za wysoko, tworzy się wtedy nieredukujący się krzemian miedzi. Redukcję przeprowadza się sposobem Stanek'a. Tygiel można użyć kilkakrotnie, dopóki ilość miedzi nie przekroczy 250 *mg*.

---

[1]) Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslov. Rep. **49** (1924/5) 235.
„ „ „ „ „ „ „ **49** (1924/5) 251.

Tablica 6.
do metody L. Pick'a „a". dla 10 gr. cukru.

mg Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.
24,0	0,00	65,9	0,21	106,5	0,42	164,1	0,72	243,1	1,14
26,0	0,01	67,9	0,22	108,4	0,43	168,0	0,74	246,6	1,16
28,1	0,02	69,8	0,23	110,3	0,44	171,8	0,76	250,1	1,18
30,1	0,03	71,7	0,24	112,3	0,45	175,7	0,78	253,7	1,20
32,2	0,04	73,7	0,25	114,2	0,46	179,5	0,80	257,2	1,22
34,2	0,05	75,6	0,26	116,1	0,47	183,3	0,82	260,8	1,24
36,3	0,06	77,5	0,27	118,0	0,48	187,2	0,84	264,3	1,26
38,3	0,07	79,4	0,28	120,0	0,49	191,0	0,86	267,8	1,28
40,4	0,08	81,4	0,29	121,9	0,50	194,9	0,88	271,4	1,30
42,4	0,09	83,3	0,30	123,8	0,51	198,7	0,90	274,9	1,32
44,5	0,10	85,2	0,31	125,7	0,52	202,5	0,92	278,5	1,34
46,5	0,11	87,2	0,32	127,7	0,53	206,8	0,94	282,0	1,36
48,6	0,12	89,1	0,33	129,6	0,54	210,6	0,96	285,5	1,38
50,6	0,13	91,1	0,34	133,4	0,56	214,5	0,98	289,1	1,40
52,7	0,14	93,0	0,35	137,3	0,58	218,3	1,00	292,6	1,42
54,7	0,15	94,9	0,36	141,1	0,60	221,8	1,02	296,2	1,44
56,8	0,16	96,8	0,37	144,9	0,62	225,4	1,04	299,7	1,46
58,8	0,17	98,7	0,38	148,8	0,64	228,9	1,06	303,2	1,48
60,9	0,18	100,7	0,39	152,6	0,66	232,5	1,08	306,8	1,50
62,9	0,19	102,6	0,40	156,5	0,68	236,0	1,10		
64,0	0,20	104,5	0,41	160,3	0,70	239,5	1,12		

Tablica 7.
do metody L. Pick'a „a". dla 5 gr. cukru.

mg Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.	*mg* Cu	% iuw.	*mg* Cu	% inw.
17,2	0,00	26,5	0,10	36,4	0,20	46,3	0,30	56,2	0,40
19,0	0,02	28,5	0,12	38,4	0,22	48,3	0,32	58,2	0,42
20,8	0,04	30,5	0,14	40,3	0,24	50,2	0,34	60,1	0,44
22,5	0,06	32,4	0,16	42,3	0,26	52,2	0,36	62,1	0,46
24,5	0,08	34,4	0,18	44,3	0,28	54,2	0,38	64,1	0,48
								66,1	0,50

„b". Metoda miarowa:

Odczynniki: I i II płyn Fehling'a — jak przy metodzie wagowej.
3. Talk
4. $n/_{30}$ nadmanganjan potasowy
5. 4 *n* kwas siarkowy
6. 10%-wy roztwór ałunu żelazowego.

Talk musi być zmielony, rozpada się on podczas tego procesu na poszczególne tafelki krystalicznej postaci o zupełnie jednakowych ziarnach,

co przy dużem powiększeniu pod mikroskopem można zauważyć. Znajduje się jednak w handlu talk, który nie przeciwdziała przegrzewaniu. Z 6-ciu prób talku autor znalazł 2 zupełnie bezwartościowe. Temperatura cieczy, podczas ogrzewania z talkiem nienadającym się, skacze od 104,5°—106,8°. Otrzymane zaś w tych warunkach rezultaty wahają się między 26,3 *mg* a 32 *mg Cu*. A więc każdy rodzaj talku należy sprawdzić. Temperatura podczas ogrzewania 50 cm^3 20% roztworu cukru z odpowiednią ilością płynów Fehlinga i talku nie powinna przekraczać 103,5°C.

Postępowanie: Strącanie tlenku miedziawego i odsączanie go przez tygiel Gooch'a prowadzi się jak przy metodzie wagowej z tą różnicą, że zamiast węgla dodaje się 40 do 60 *mg* talku. Odsączony i przemyty tlenek miedziawy łącznie z azbestem wrzuca się do kolby, w której się strącało, dodaje 25 cm^3 roztworu ałunu żelazowego, wstrząsa aż do rozpuszczenia tlenku miedziawego, dodaje 10 cm^3 $4nH_2SO_4$, albo 20 cm^3 kwaśnego roztworu fosforanu i mianuje $n/_{30}$ $KMnO_4$ do wyraźnego różowego zabarwienia, nieniknącego, w ciągu 2 minut. 1 cm^3 $n/_{30}$ $KMnO_4$ odpowiada 2 *mg Cu*. Biorąc do oznaczenia 50 cm^3 roztworu cukrowego zawierającego 10, 5 lub 2,5 *g* cukru stosujemy odpowiednio tablice 8, 9 lub 10.

„c". Metoda jodometryczna.

Odczynniki: 1) roztwór 17,32 *g* ch. czyst. $CuSO_4 + 5H_2O$ w 1 litrze,

2) roztwór 86,50 *g* ch. czyst. soli Seignette'a + 33,05 *g* ch. cz. bezwodnej Na_2CO_3 w 1 litrze,

3) $n/_{63,57}$ roztwór jodu. 1 cm^3 odpowiada 1 *mgr Cu*. Rozpuszcza się 1,9965 *g* jodu w ok. poczwórnej ilości jodku potasowego i małej ilości wody i dopełnia do 1 litra.

4) $n/_{60}$ roztwór tiosiarczanu: 5 *g* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się w wygotowanej wodzie destyl. i rozcieńcza do 1 litra.

Postępowanie: Do oznaczenia bierze się pipetą 50 cm^3 roztworu cukrowego o zawartości 10, 5 lub 2,5 *g* cukru, wlewa do erlenmeyerki na 500 cm^3, dodaje się po 25 cm^3 roztworów 1) i 2) i nieco talku, miesza i prowadzi strącanie Cu_2O tak jak przy metodzie miarowej „b". Po ukończeniu 2 minutowego gotowania dodaje się 50 cm^3 wygotowanej zimnej wody. Wodę należy dodawać ostrożnie po ściance, aby nie wprowadzić do cieczy baniek powietrza. Chłodzi się kolbę przez wstawienie na 3 minuty do bieżącej wody, dodaje się 20—25 cm^3 nasyconego na zimno roztworu kwasu szczawiowego (110 *g* kw. szczawiowego w 1 litrze wody). Przez dodanie kw. szczawiowego temperatura zawartości kolby winna opaść max. do 30—32°C. Wtedy ciecz jest gotowa do mianowania.

Z biurety dodaje się roztworu jodu, aż zawartość kolby przyjmie wyraźnie bronzowe zabarwienie. Ażeby ciecz nie pochłaniała powietrza dodaje się roztwór jodu po tej ściance kolby, która została ochłodzona przy dodawaniu kwasu szczawiowego. Wtedy dodajemy z drugiej biurety niewielki nadmiar tiosiarczanu i następnie do jasno niebieskiego płynu nieco klajstru skrobiowego. Teraz dodaje się ostrożnie z biurety jod dotąd, aż jasno niebieskie zabarwienie roztworu szczawianu miedzi zmieni się w ciemno niebieskie zabarwienie jodu w skrobi, Od zużytych cm^3 roztworu jodu odejmuje się przeliczone na roztwór jodu cm^3 roztworu tiosiarczanu. Pozostałe cm^3 jodu o ile on był ściśle o mianie $n/_{68,57}$ dają bezpośrednio *mg Cu*, które się przelicza na $^0/_0$ inwetu według tablic 11, 12 lub 13. Siarczan miedzi nie powinien zawierać śladów żelaza i azotynów. Soda musi być „pro analisi" f. Merck.

Tablica 8.

do metody L. Pick'a „b". dla 10 gr. cukru.

mg Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*
24,0	0,00	54,0	0,16	85,5	0.32	116,3	0,48	143,2	0,64	170,6	0,80	198,9	0,96	251,8	1,24
26,0	0,01	56,9	0,17	87,5	0,33	118,2	0,49	144,9	0,65	172,3	0,81	200,6	0,97	255,6	1,26
28.2	0,02	58,8	0,18	89,4	0,34	120,1	0,50	146,6	0,66	174,0	0,82	202,3	0,98	260,5	1,28
30,1	0,03	60,7	0,19	91,3	0,35	121,8	0,51	148,3	0,67	175,6	0,83	204.0	0,99	263,3	1,30
32,1	0,04	62,7	0,20	93,[illegible]	0,36	122,5	0,52	150,1	0,68	177,4	0,84	205,7	1,00	267,2	1,32
34,0	0,05	64,4	0,21	95,1	0,37	124,3	0,53	151,8	0,69	179,1	0,85	209,6	1,02	271,0	1,34
35,9	0,06	66,3	0,22	97,1	0,38	126,0	0,54	153,4	0,70	180,8	0,86	213,4	1,04	274,8	1,36
37,8	0,07	68,3	0,23	99,0	0,39	127,7	0,55	155,1	0,71	182.5	0,87	217,2	1,06	278,7	1,38
39,7	0,08	70,2	0,24	100,9	0,40	129.4	0.56	156,8	0,72	184,2	0.88	221.2	1,08	282,5	1,40
41,6	0,09	72,1	0,25	102,8	0,41	131,1	0.57	158.6	0,73	185.9	0,89	224,9	1,10	286,5	1,42
43,6	0,10	74,0	0,26	104,7	0,42	132,9	0,58	160,3	0,74	187.6	0,90	228,8	1,12	290,2	1,44
45,5	0,11	75,9	0,27	106,7	0.43	134,6	0,59	162.0	0,75	189,3	0,91	232,6	1,14	294,0	1,46
47,4	0,12	77,9	0,28	108.6	0,44	136.3	0,60	163,7	0,76	191.0	0,92	236,4	1,16	297,9	1,48
49,3	0,13	79,8	0,29	110,5	0,45	138.0	0,61	165,4	0,77	193,7	0,93	240,3	1,18	301,7	1,50
51,2	0,14	81,7	0,30	112,4	0,46	139,7	0.62	167,1	0,78	195,5	0,94	244,1	1,20		
53,1	0,15	83,6	0,31	114,3	0,47	141,5	0,63	168,8	0,79	197.2	0,95	247,9	1,22		

Tablica 9.

do metody L. Pick'a „b". dla 5 gr. cukru.

mg Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*
19,1	0,00	44,6	0,26	67,8	0,52	91,0	0,78	114,5	1,04	139,1	1,30	161,6	1,54	183,2	1,78
21,4	0,02	46,4	0,28	69,6	0,54	92,8	0,80	116,4	1,06	141,0	1,32	163,4	1,56	185,0	1,80
24,3	0,04	48,2	0,30	71,4	0.56	94,6	0,82	118,3	1,08	142,9	1,34	165,2	1,58	186,8	1,82
26,6	0.06	50,0	0,32	73,2	0,58	96,4	0,84	120,2	1,10	144.8	1,36	167,0	1,60	188,6	1,84
28,5	0,08	51.8	0,34	74,9	0,60	98,2	0,86	122,1	1,12	146,7	1,38	168.8	1,62	190,4	1,86
30,4	0,10	53,5	0,36	76,7	0,62	100,0	0,88	124,0	1,14	148,6	1,40	170,6	1,64	192,2	1,88
32,2	0.12	55,3	0,38	78,5	0,64	101,8	0,90	125,9	1,16	150,5	1,42	172,4	1,66	194,0	1,90
34.0	0,14	57.1	0,40	80,3	0,66	103,6	0,92	127,8	1,18	152,4	1,44	174,2	1,68	195,8	1,92
35,8	0.16	58.9	0,42	82,1	0,68	105,3	0,94	129,7	1,20	154,3	1,46	176,0	1,70	197,6	1,94
37,5	0.18	60,7	0,44	83,9	0,70	107,1	0,96	131,6	1,22	156,2	1,48	177,8	1,72	199,4	1,96
39,3	0.20	62.4	0,46	85,7	0,72	108,9	0.98	133,4	1,24	158,0	1,50	179,6	1,74	201,2	1,98
41,1	0,22	64,2	0,48	87,5	0,74	110,7	1,00	135,3	1,26	159,8	1.52	181,4	1,76	203,0	2,00
42.9	0,24	66,0	0,50	89,3	0,76	112,6	1,02	137,2	1,28						

Tablica 10.

do metody L. Pick'a „b". dla 2,5 gr. cukru.

mg Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*	*mg* Cu	% *inw.*
12,3	0,00	36,7	0,55	60,9	1,05	83,3	1,55	105,9	2,05	129,4	2,55	152,8	3,05	174,6	3,55
14,5	0,05	39,2	0,60	63.2	1,10	85,6	1,60	108,2	2,10	131,7	2,60	154,9	3,10	176,8	3,60
16.7	0,10	41,9	0,65	65,4	1,15	87,8	1,65	110,6	2,15	134,1	2,65	157,1	3,15	178,9	3,65
18,9	0,15	44,0	0,70	67,7	1,20	90,1	1,70	112,9	2,20	136,4	2,70	159,3	3,20	181,1	3,70
21,1	0,20	46,5	0,75	69,9	1,25	92,3	1,75	115,3	2,25	138,8	2,75	161,5	3,25	183,2	3,75
23,3	0,25	48,9	0,80	72,1	1,30	94,5	1,80	117,6	2,30	141,1	2,80	163,7	3,30	185,4	3,80
25,5	0,30	51,4	0,85	74,4	1,35	96,8	1,85	120,0	2,35	143.5	2,85	165,9	3,35	187,5	3,85
27,7	0,35	53,8	0,90	76,6	1,40	99,0	1,90	122,3	2,40	145,8	2,90	168,1	3,40	189,7	3,90
29,9	0,40	56,2	0,95	78,9	1,45	101,3	1,95	124,7	2,45	148,2	2,95	170.3	3,45	191,8	3,95
32,1	0,45	58,7	1,00	81,1	1,50	103,5	2,00	127,0	2,50	150,5	3,00	172,5	3,50	194,0	4,00
34,3	0,50														

Tablica 11.

do metody L. Pick'a „c".

dla 10 gr. cukru.

mg Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.
3,1	0,00	34,3	0,16
5,2	0,01	36,1	0,17
7,5	0,02	38,0	0,18
9,5	0,03	39,8	0,19
11,6	0,04	41,7	0,20
13,6	0,05	43,5	0,21
15,5	0,06	45,3	0,22
17,4	0,07	47,1	0,23
19,3	0,08	48,9	0,24
21,2	0,09	50,7	0,25
23,1	0,10	52,4	0,26
25,0	0,11	54,2	0,27
26 8	0,12	56,0	0,28
28,7	0,13	57,8	0,29
30,5	0,14	59,6	0,30
32,4	0,15		

Tablica 12.

do metody L. Pick'a „c".

dla 5 gr. cukru.

mg Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.
1,9	0,00	33,4	0,32
3,9	0,02	35,4	0,34
5,9	0,04	37,4	0,36
7,9	0,06	39,4	0,38
9,8	0,08	41,4	0,40
11,8	0,10	43,4	0,42
13,9	0,12	44,7	0,44
15,9	0,14	46,3	0,46
18,0	0,16	48,0	0,48
20,0	0,18	49,6	0,50
22,1	0,20	51,2	0,52
24,0	0,22	52,9	0,54
25,8	0,24	54,5	0,56
27,7	0,26	56,2	0,58
29,5	0,28	57,8	0,60
31,4	0,30		

Tablica 13.

do metody L. Pick'a „c".

dla 2,5 gr cukru.

mg Cu	% inw.	*mg* Cu	% inw.
1,5	0,00	32,0	0,64
3,1	0,04	34,0	0,68
4,5	0,08	35,9	0,72
6,6	0,12	37,9	0,76
8,6	0,16	39,9	0,80
10,7	0,20	41,7	0,84
12,6	0,24	43,4	0,88
14,5	0,28	45,2	0,92
16,4	0,32	47,0	0,96
18,3	0,36	48,7	1,00
20,1	0,40	50,5	1,04
22,1	0,44	52,3	1,08
24,1	0,48	54,1	1,12
26,0	0,52	55,8	1,16
28,0	0,56	57,6	1,20
30,0	0,60		

9) Metoda E. Saillard'a[1]).

Roztwór cukru, do którego przystosowana jest tablica autora, zawiera 16,3 wzgl. 16,26 *g* cukru rozpuszczonego do 100 cm^3 roztworu.

Jeżeli tyczy to cukru surowego, to przygotowanie roztworu jest następujące: 16,26 *g* cukru rozpuszcza się w kolbie miarowej na 100 cm^3 w 75 cm^3 wody, dodaje się zasadowego octanu ołowiu, dopełnia do 100 cm^3 wodą i cedzi. Ten roztwór służy do polaryzacji (we Francji jest inna skala polarymetru i inny ciężar normalny), a do pozostałej od polaryzacji reszty roztworu dodaje się 1 do 2 *g* bezwodnej czystej sody w celu strącenia ołowiu, przesącza i z tego 50 cm^3 bierze się do badania na inwert.

Odczynniki: 1) roztwór siarczanu miedzi: 34,63 *g* $CuSO_4 5H_2O$ do $^1/_2$ litra,

2) roztwór soli Seignette'a: 173 *g* soli Seignette'a + 65 *g* czystego w pałeczkach $NaOH$ rozpuszcza się do $^1/_2$ litra,

3) roztwór kwaśnego siarczanu żelazowego: siarczanu żelazowego 50 *g* + kw. siarkowego 16 *Bé* — 200 *g* dopełnia się do 1 litra,

4) roztwór nadmanganjanu potasowego o znanem mianie: 5 *g* $KMnO_4$ rozpuszczone w wodzie i dopełnione do 1 litra.

Sprawdza się nadmangajan zapomocą kryst. szczawianu amonu $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ (pro analisi). Odważa się szczawianu 250 *mg* rozpuszcza w wodzie, zakwasza 1—2 cm^3 kw. siarkowego, ogrzewa do 70 — 80°C i mianuje nadmanganjanem. Powinno się zużyć 22 cm^3. 1 cm^3 takiego nadmanganjanu odpowiada 10 *mg Cu*.

Postępowanie: Wlewa się do erlenmeyerki o pojemności 150 — 160 cm^3:

10 cm^3 roztworu miedziowego (1),
10 cm^3 „ soli Seignette'a (2)
50 cm^3 przygotowanego jak powyżej roztworu cukru.

Miesza się dobrze, wkłada się kolbę do łaźni wodnej o podwójnem dnie, posiadającem otwory, zagrzanej uprzednio do 63—64°C. Poziom wody w łaźni jest dopasowany do poziomu płynu wewnątrz kolby. Ażeby kolby się nie wywracały, autor zakłada na szyjkę kolby mały pierścień z ołowiu.

Kolbę pozostawia się w łaźni wodnej w t. 63—64°C przez 22 minuty. Poleca się przemieszać od czasu do czasu, nie wyjmując z łaźni.

Po upływie 22 minut cedzi się zawartość kolby przez rurkę Allihn'a o średnicy 2 *cm* i 9 *cm* długości, przez założoną w rurce warstwę azbestu. Cedzi się pod próżnią.

Należy się starać, aby przenieść możliwie jak najmniejszą ilość Cu_2O na filtr, gdyż Cu_2O osadzony na azbeście trudniej się rozpuszcza w siarczanie żelazowym. Wymywany 3 — 4 razy tlenek miedziawy i kolbę wodą gorącą, przenosi rurkę Allihna na inną suchą kolbę ssawkową, zalewa się rurkę kwaśnym siarczanem żelazowym i rozpuszcza w ten sposób tlenek miedzi. Rozpuszczona sól miedziowa przejdzie do kolby ssawkowej. W erlenmeyerce, w której prowadziło się strącanie, rozpuszcza się w tymże kwaśnym siarczanie żelazowym pozostały tam Cu_2O, roztwory zlewa razem i mianuje przy pomocy $KMnO_4$. Ze znalezionej ilości *mg Cu* odczytuje się z tablicy 14 ilość *mg* inwertu, znajdującą się w 50 cm^3 badanego roztworu cukru.

---

[1]) Emil Saillard. Betterave et sucrerie de betterave **1**, (1923), 137.

Tablica 14.
do metody E. Saillard'a.

Ilość *mg* inwertu w 50 cm^3 roztw.	Ilość sacharozy w 50 cm^3 roztworu cukrowego (w gramach)										
	0	0,815	1,630	2,440	3,260	4,070	4,890	5,700	7,330	6,520	8,150
	Ilość strąconych *mg* miedzi (1 cm^3 $KMnO_4$ = 10 *mg Cu*)										
0	0,0	0,8	1,6	2,5	3,2	3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,2
4	7,0	8,0	8,7	9,5	10,2	10,8	11,2	11,5	11,8	12,1	12,4
8	14,0	15,2	16,1	16,8	17,5	18,1	18,6	19,0	19,4	19,8	20,1
12	21,0	22,4	23,2	24,0	24,7	25,3	25,8	26,3	26,4	27,2	27,6
16	28,0	29,6	30,4	31,2	31,9	32,5	33,1	33,7	34,2	34,7	35,2
20	35,0	36,8	37,6	38,4	39,1	39,7	40,3	41,0	41,6	42,2	42,8
24	42,0	44,0	44,8	45,6	46,3	46,9	47,6	48,3	49,0	49,7	50,4
28	49,0	51,2	52,0	52,8	53,5	54,1	54,8	55,6	56,4	57,2	58,0
32	56,0	58,4	59,2	60,0	60,7	61,3	62,1	63,0	63,9	64,8	65,6
36	63,0	65,6	66,4	67,2	67,9	68,5	69,4	70,4	71,3	72,3	73,2
40	70,0	72,8	73,6	74,4	75,1	75,9	76,8	77,8	78,8	79,8	80,3
44	77,0	80,0	80,8	81,6	82,3	83,1	84,2	85,2	86,2	87,3	88,4
48	84,0	87,2	88,0	88,8	89,6	90,4	91,5	92,5	93,7	94,8	96,0
52	91,0	94,4	95,2	96,0	96,8	97,7	98,8	100,0	101,2	102,4	103,6
56	98,0	101,6	102,4	103,2	104,1	105,0	106,2	107,4	108,7	110,0	111,2
60	105,0	108,8	109,6	110,4	111,3	112,3	113,6	114,8	116,2	117,5	118,8
64	112,0	115,9	116,8	117,6	118,6	119,7	121,0	122,3	123,7	125,1	126,5
68	119,0	123,1	124,0	124,8	125,9	127,0	128,4	129,3	131,2	132,7	134,1
72	126,0	130,3	131,1	132,0	133,2	134,4	135,8	137,3	138,8	140,3	141,8
76	133,0	137,5	138,1	139,2	140,5	141,7	143,2	144,8	146,4	147,9	149,4
80	140,0	144,7	145,1	146,5	147,8	149,1	—	—	—	—	—

10) Metoda N. Schoorl'a[1]).

Odczynniki: 1) Odczynnik Luff'a: 25 *g* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bez śladów żelaza) + 50 *g* kwasu cytrynowego + 388 *g* krystalicznego $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (pro analisi).

Rozpuszcza się siarczan miedzi w 100 cm^3 wody, kwas cytrynowy w 50 cm^3 wody i sodę w 300 — 400 cm^3 ogrzanej wody dest. Roztwór kw. cytrynowego wlewa się do roztw. sody i do tej mieszaniny dodaje się roztw. $CuSO_4$. Po ochłodzeniu dopełnia do 1 *l*.

Do mianowania pozostałej w roztworze miedzi:
2) 16,6 *g* jodku potasu w 100 cm^3 roztworu,
3) 25% kwas solny (wolny od żelaza) lub 25% kwas siarkowy,
4) 20 *g* rodanku potasowego w 100 cm^3 roztworu,

Do mianowania strąconego Cu_2O:
5) ± 0,4 *n* kw. octowy (24 cm^3 kw. oct. lodowatego do 1 litra),
6) ± 0,75 *n* kw. solny (60 cm^3 38% HCl do 1 litra),
7) 0,1 *n* roztwór jodu w roztw. jodku potasowego (12,791 *g* J + 25 *g* KJ do 1 litra),
8) 2% roztwór skrobi,

9) 0,1 *n*. roztwór tiosiarczanu.

Postępowanie: 25 cm^3 odczynnika Luff'a (pipeta) miesza się w erlenmeyerce na 300 cm^3 z roztworem cukru i objętość uzupełnia się do 50 cm^3. Roztwór, do którego dodaje się kilka kawałeczków pumeksu, doprowadza się do wrzenia w ciągu 2 minut, przez ogrzewanie bezpośrednio na ogniu i w dalszym ciągu gotuje ściśle 10 minut. Pod erlenmeyerką umieszcza się siatkę miedzianą z tekturą azbestową, w której znajduje sie okrągły otwór o średnicy równej dnu erlenmeyerki. Zakłada się przy temchłodnicę zwrotną. Podczas gotowania płomień winien być stały. Po 10 minutowem gotowaniu roztwór natychmiast się ochładza zimną wodą i po 5 minutach mianuje w sposób następujący:

1 sposób: dodaje się 3 *g* jodku potasowego i natychmiast potem 25 cm^3 kwasu siarkowego 25%-go (uważać na CO_2) i mianuje 0,1 *n* tiosiarczanem. Zmiana barwy płynu na kremowy przy obecności skrobi wskazuje na koniec reakcji. Poprzednio zapomocą ślepej próby ustala się zużycie cm^3 tiosiarczanu na zawartą w 25 cm^3 roztworu Luff'a ilość miedzi. Od tej ustalonej ilości cm^3 tiosiarczanu odejmuje się zużytą ilość cm^3 tiosiarczanu przy oznaczeniu i z tablicy 15 odczytuje się ilość *mg* inwertu zawartą w ilości roztworu cukru wziętej do badania.

2 sposób: dodaje się 0,5 *g* KJ (lub 3 cm^3 odczynnika N 2) i natychmiast 20 cm^3 25% roztworu HCl porcjami (uwaga CO_2) i możliwie jak najprędzej 10 cm^3 20%-go roztworu rodanku potasowego. Odczynniki winny być uprzednio odmierzone w cylinderkach. Dobrze wymieszany roztwór mianuje się 0,1 *n* tiosiarczanem, przy końcu czego dodaje się kilka cm^3 skrobi. Zabarwienie zmienia się z niebieskiego na fioletowo kremowe. Należy w ten sam sposób zrobić ślepą próbę (25 cm^3 odcz. Luff'a i 25 cm^3 wody). Różnica w ilości cm^3 tiosiarczanu zużytych w ślepej próbie i w doświadczeniu, daje ilość cm^3 tiosiarczanu odpowiadającą ilości inwertu w *mg* znajdującego się w badanej próbie. Tę ilość *mg* inwertu odczytuje się z tablicy 15.

[1]) Chem. Weekbl. 1929, Nr. 9.
Zeitsch. p. Unt. Reb. **57,** 1929, 566.

Oznaczenie *Cu* w strąconym tlenku miedziawym. Ten sposób poleca się do gorszych gatunków cukru.

Odczynniki są odmierzone w cylinderkach przed początkiem oznaczenia. Po ochłodzeniu dodaje się 50 cm^3 kwasu octowego (odcz. N. 5) miesza i następnie dodaje pipetą 25 cm^3 0,1 *n* jodu i znowu miesza. Wreszcie ostrożnie miesza się z 55 cm^3 0,75 *n* kw. solnego (wydziela się CO_2) i czeka, aż wszystek osad się rozpuści, co zwykle trwa od $^1/_2$ do 3 minut. Nadmiar jodu mianuje się 0,1 *n* tiosiarczanem. Przy końcu mianowania dodaje się kilka cm^3 roztworu skrobi. Bez skrobi można mianować do koloru jasno-zielonego, poczem kolor winien się zmienić na jasno niebieski. Dokładność oznaczenia mieści się w granicach jednej kropli.

Ilość zużytego jodu przelicza się na tiosiarczan i odczytuje się zawartość *mg* inwertu według tej samej tablicy Nr. 15.

Tablica 15.
do metody N. Schoorpa.

cm^3 0.1 *n.* tiosiarczanu	*mg* Inwertu		*cm* 0.1 *n* tiosiarczanu	*mg* Inwertu
1	2,4		13	33,0
2	4,8		14	35,7
3	7,2		15	38,5
4	9,7		16	41,3
5	12,2		17	44,2
6	14,7		18	47,1
7	17,2		19	50,0
8	19,8		20	53,0
9	22,4		21	56,0
10	25,0		22	59,1
11	27,6		23	62,2
12	30,3			

W 5-tym temacie swoich posiedzeń w punkcie *C* Międzynarodowa Komisja poleciła zbadanie następujących metod oznaczania ilości strąconego tlenku miedziawego:

1) metody nadmanganjanowej,
2) metody Bruhns'a,
3) metody utleniania Cu_2O na CuO.

Poniżej opisujemy te 3 metody.

1) Metoda nadmanganjanowa.

Odczynniki: 1) roztwór 100 *g* ałunu żelazowego $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot\ 12H_2O$ w 1 litrze roztworu,
2) 6*n* H_2SO_4,
3) 0,1 *n* $KMnO_4$.

Podstawa:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O;$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Postępowanie: Dobrze oddzielony na sączku Cu_2O wymywa się najpierw dobrze gorącą wodą, usuwając w ten sposób wszelkie organiczne ciała. Następnie skrapia się powoli roztworem ałunu żelazowego, aż Cu_2O się rozpuści i przejdzie do przesączu. Sączek wymywa się zimną wygotowaną wodą destylowaną. Po zakwaszeniu 10 cm^3 6n H_2SO_4 mianuje 0,1n $KMnO_4$. 1 cm^3 0,1n $KMnO_4$ odpowiada 6,357 mg Cu.

Ponieważ roztwór ałunu nie może dokładnie i prędko rozpuścić grubszej warstwy Cu_2O, dobrze jest większą część Cu_2O odmyć przez dekantację i pozostawić w erlenmeyerce, do której potem przesącza się rozpuszczony na sączku Cu_2O w ałunie i w tejże erlenmeyerce po rozpuszczeniu całego Cu_2O mianuje nadmanganjanem. Zamiast sączka bibułowego lepiej jest używać tygiel Gooch'a z azbestem, lub jeszcze praktyczniej specjalne lejki Schott'a ze znakiem $\frac{3G}{4}$. Sączy się wtedy na pompie próżniowej.

2) Metoda Bruns'a.

Odczynniki: 1) 65 g rodanku potasowego $(KCNS)$ + 10 g jodku potasowego + 2 cm^3 n $NaOH$ w 500 cm^3 roztworu,

2) 6 n roztwór kwasu H_2SO_4,

3) 0,1387 n roztwór tiosiarczanu $(Na_2S_2O_3)$ względnie 0,1 n roztwór tiosiarcznnu,

4) 1 g rozpuszczalnej skrobi w 100 cm^3.

Podstawa:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2,$$
$$Cu_2J_2 + 2KCNS = Cu_2(CNS)_2 + 2KJ,$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Metoda polega na oznaczaniu całkowitej ilości miedzi, znajdującej się w roztworze przed reacją (czyli „miana miedziowego po 2 minutowem gotowaniu“) oraz na oznaczaniu miedzi pozostałej po reakcji w roztworze, bez odsączania wydzielonego Cu_2O. Z różnicy otrzymuje się ilość strąconej przez inwert miedzi.

Postępowanie: 1) oznaczenie „miana miedziowego po 2 minutowem gotowaniu“. Pipetą na 10 cm^3 (do wszystkich oznaczeń winny być stosowane te same pipety dla odmierzania płynów Fehling'a) odmierza się 10 cm^3 płynu Fehling'a I do erlenmeyerki na 200 cm.^{3}, dodaje się 10 cm^3 płynu Fehling'a II i 20 cm^3 wody destyl., miesza się, dodaje szczyptę talku i ogrzewa się na siatce — jak przy strącaniu Cu_2O metodą Herzfeld'a z tą różnicą, że wycięcie w azbeście ma średnicę 60 — 65 mm i gotuje się 2 minuty. Po upływie tego czasu wlewa się z cylindra 50 cm^3 wody destylowanej o temp. pokojowej poprzednio nasyconej powietrzem (przez wstrząsanie we flaszce napełnionej wodą do połowy). Stawia się erlenmeyerkę na bardzo płaską parownicę porcelanową, lub podstawkę Petri, zamyka się otwór erlenmeyerki małem szkiełkiem zegarkowem i pozwala się cienkiemu strumieniowi zimnej wody spływać po erlenmeyerce, aż mieszanina ochło-

dzi się do 15° C lub niżej. Robota nie powinna być przerywana, możliwie szybko przeprowadzona i nie należy czynić żadnych zmian podczas ogrzewania, gotowania i ochładzania.

Po ochłodzeniu daje się 5 *cm*³ roztworu rodankowo-jodopotasowego, następnie dodaje 10 *cm*³ 6 *n* H_2SO_4 z małego cylinderka, miesza i *niezwłocznie* mianuje się wydzielony jod przy pomocy 0,1387 *n* roztworu tiosiarczanu (względnie 0,1 *n* tiosiarczanem). Przed zupełnem zniknięciem zabarwienia dodaje się 5 *cm*³ roztworu skrobi i w dalszym ciągu mianuje się tak długo tiosiarczanem, aż niebieska barwa zabarwionej jodem skrobi zginie i po około 2-ch minutach nie powraca. Ciecz zawiera wtedy kremowo-żółty osad rodanku miedzi, który nie przeszkadza obserwacji.

2) Oznaczenie pozostałej miedzi w roztworze. Oznaczenie to prowadzi się zupełnie identycznie jak oznaczenie miana z tą różnicą, że bierze się zamiast 20 *cm*³ wody, 20 *cm*³ roztworu cukru. Zużytą ilość *cm*³ tiosiarczanu odejmuje się od ilości *cm*³ tiosiarczanu, otrzymanych przy ustawianiu „miana 2 minutowego gotowania" i przelicza się na *mg Cu*. 1 *cm*³ 0,1387 *n* tiosiarczanu odpowiada 8,817 *mg Cu*; 1 *cm*³ 0,1 *n* tiosiarczanu odpowiada 6,357 *mg Cu*.

3) Metoda utleniania Cu_2O na CuO.

Odczynniki: 0,1 *n* roztwór jodu w jodku potasowym,
0,1 *n* roztwór tiosiarczanu
6 *n* roztwór kwasu H_2SO_4
1% roztwór skrobi.

Podstawa: $Cu_2O + H_2O + J_2 = 2CuO + 2HJ$.

Postępowanie: Tak jak przy metodzie poprzedniej nie odsącza się Cu_2O a zamienia się zpowrotem na CuO przy pomocy 0,1 *n* roztworu jodu. Do mieszaniny po wytrąceniu Cu_2O i ochłodzeniu w erlenmeyerce dodaje się ściśle znaną małą ilość *cm*³ roztworu 0,1 *n* jodu w jodku potasowym np. 10 *cm*³ zapomocą pipety, następnie mieszając 25 *cm*³ 6 *n* roztworu H_2SO_4 i nieco skrobi. Bezpośrednio po rozpuszczeniu Cu_2O dodaje się z biurety 0,1 *n* tiosiarczanu, aż zabarwienie czarno-niebieskie jodu w skrobi zmieni się na jasno-zielone i podczas mieszania w ciągu 1 minuty nie powraca. Utlenianie zachodzi tylko w roztworze kwaśnym. Nie można jednak zakwaszać i wtedy dopiero dodawać roztworu jodu, gdyż podczas dodawania kwasu miedź może przejść do roztworu jako siarczan miedziawy, który daleko prędzej się utlenia tlenem powietrza, niż nierozpuszczalny Cu_2O. Metoda nadaje się jedynie dla tych produktów, które zawierają małe ilości inwertu, jak normalny cukier surowy, rafinada itp.

Bardzo silnie zanieczyszczone roztwory cukru mogą pochłaniać jod z powodu zawartości niecukrów. Należy więc zbadać wtedy jaką ilość jodu pochłaniają w kwaśnym roztworze i tę ilość odjąć od otrzymanej przy badaniu. 1 *cm*³ 0,1 *n* roztworu jodu odpowiada 6,357 *mg Cu*.

STRESZCZENIE.

Autor w obszernym referacie opisuje dziesięć następujących metod oznaczania cukru przemienionego wobec sacharozy:

1. F. Baerts'a i G. Binard'a.
2. Brown'a, Morris'a i Millar'a.
3. Lane'a i Eynon'a.
4. H. Main'a.
5. A. Herzfeld'a i Max Müller'a.
6. R. Ofner'a.
7. H. Pellet'a i J. Babińskiego.
8. L. Pick'a.
9. E. Saillard'a.
10. N. Schoorl'a.

Metody te wybrane zostały i polecone do zbadania przez VIII Międzynarodowy Zjazd Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej. (Amsterdam 1932 r.)

Méthodes de dosage des sucres réducteurs

par l'Ingénieur J. ZALESKI.

Résumé.

Le rapport détaillé de l'auteur contient la description des méthodes de dosage des sucres réducteurs en présence du saccharose dont l'étude a été recommandée par la VIII-e Réunion de la Commission Internationale d'Unification des Méthodes d'Analyse des Sucres (Amsterdam 1932).

Les dix méthodes choisies par la Commission et décrites par l'auteur sont les suivantes:

1. *F. Baerts et G. Binard.*
2. *Brown, Morris et Millar.*
3. *Lane et Eynon.*
4. *H. Main.*
5. *A. Herzfeld et M. Müller.*
6. *R. Ofner.*
7. *H. Pellet et J. Babiński.*
8. *L. Pick.*
9. *E. Saillard,*
10. *N. Schoorl.*

XI.

Inż. JERZY ZALESKI.

Wyniki badania cukrów surowych w roku 1934-35 *).

W roku 1934/35, z polecenia Banku Cukrownictwa w Poznaniu, rzeczoznawca zaprzysiężony wykonał 1491 analiz cukru surowego, czyli o 156 analiz więcej, niż w roku poprzednim 1933/4.

Z tych 1401 nadesłanych prób było:

1484 próby cukru I rzutu wiadomego pochodzenia,
3 „ „ I rzutu niewiadomego pochodzenia,
4 „ „ II rzutu.

Poza tem zbadano 23 próby cukrów surowych I rzutu na zdolność afinacyjną metodą skróconą Spengler'a-Brendel'a (G. C. **75**, 1934, 207). Wszystkie oznaczenia, poza oznaczeniem zdolności afinacyjnej, prowadzono według ujednostajnionych przez Międzynarodowy Zjazd metod badania. (G. C. **74**, 1934, 189).

Wyniki analiz zestawiono w tablicy I (rendement) i II (odczyn i inwert).

Ze szczegółów nadmienić należy przedewszystkiem rzucający się w oczy wzrost ilości cukrów o odczynie kwaśnym i obojętnym, co wcale nie jest objawem dodatnim.

Co się tyczy rendement, obliczonego na podstawie: „polaryzacja minus 5 $\times$ popiół", bez uwzględnienia kwasowości i ew. inwertu, to zmniejszyło się ono o prawie 0,2 (ściśle o 0,181) dzięki zwiększeniu się w obliczonej średniej zawartości popiołu. Polaryzacja natomiast w porównaniu z rokiem poprzednim pozostała bez zmiany.

---

*) Gaz. Cukr., **77** (1935), 316.

Poza tem inne różnice uwidocznione w tablicy I są tak drobne, że na charakter średniej geometrycznej prawie nie wpływają.

W charakterze ziarna, a więc jego grubości, wyglądzie i t. d., zasadniczych różnic z rokiem poprzednim nie znaleziono.

TABLICA I.

Cukrownia	Ilość prób	Polaryzacja	Niecukry ogółem	Wilgoć	Popiół	Spółczynnik organiczny	Rendement (kwasowość i inwert nie brane pod uwagę) 1935/34	1934/33	1933/32	Q czystość
N. 1	92	95,70	2,40	1,90	0,903	1,658	91,185	90,070	89,021	97,554
N. 2	141	94,64	3,12	2,24	1,075	1,903	89,265	90,105	89,805	96,808
N. 3	142	95,23	2,92	1,85	0,970	2,010	90,380	90,680	90,293	97,025
N. 4	—	—	—	—	—	—	—	90,205	90.819	—
N. 5	—	—	—	—	—	—	—	—	90,849	—
N. 6	194	95,24	2,68	2,08	0,908	1,952	90,700	90,650	90,900	97,263
N. 7	388	95,37	2,65	1,98	0,840	2,154	91,170	91,145	91,052	97,296
N. 8	230	95,49	2,75	1,76	0,865	2,179	91,165	91,025	91,128	97,201
N. 9	—	—	—	—	—	—	—	90,400	91,221	—
N. 10	34	95,89	2,48	1,63	0,831	1,984	91,735	90,925	91,415	97,478
N. 11	66	95,44	2,52	2,04	0,839	2,004	91,245	91,530	91,505	97,427
N. 12	6	96,68	2,14	1,18	0,715	1,993	93,105	92,250	91,820	97,834
N. 13	—	—	—	—	—	—	—	93,705	92,303	—
N. 14	3	96,93	1,90	1,17	0,653	1,910	93,665	92,900	92,342	98,078
N. 15	96	96,39	2,24	1,37	0,714	2,137	92,820	92,025	92,416	97,729
N. 16	91	95,66	2,49	1,85	0,808	2,082	91,620	92,105	93,067	97,463
N. 17	—	—	—	—	—	—	—	92,100	93,211	—
N. 18	1	96,50	1,80	1,70	0,670	1,686	93,150	94,635	93,327	98,169
Średnia geometr.	1484	95,417	2,674	1,909	0,880	2,039	91,017	91,198	91,057	97,274
Średnia geometr. 1933/34	1335	95,389	2,669	1,942	0,838	2,181	91,198	—	—	97,278
Różnica	149 + 7 +156	+ 0,028	+ 0,005	— 0,033	+ 0,042	— 0,142	— 0,181	—	—	— 0,004

TABLICA II.

Cukrownia	Odczyn — Ilość cukrów alkalicznych	obojętnych	kwaśnych	z inwertem
N. 1	89	3	—	—
N. 2	137	4	—	—
N. 3	141	1	—	—
N. 4	—	—	—	—
N. 5	—	—	—	—
N. 6	110	21	63	—
N. 7	137	78	173	6
N. 8	132	45	53	—
N. 9	—	—	—	—
N. 10	34	—	—	—
N. 11	44	17	5	—
N. 12	—	5	1	—
N. 13	—	—	—	—
N. 14	—	2	1	1
N. 15	96	—	—	—
N. 16	78	12	1	—
N. 17	—	—	—	—
N. 18	1	—	—	—
Razem w r. 1935/4	999	188	297	
„ w r. 1934/3	1120	110	105	
„ w r. 1933/2	1247	93	44	

STRESZCZENIE.

Autor podaje tablice, zawierające średnie wyniki badania 1484 próbek cukrów surowych z r. 1934/35.

Analyses des sucres bruts de l'année 1934-35.

par l'Ingénieur J. ZALESKI.

Résumé.

L'auteur présente des tableaux contenant les analyses moyennes de 1484 échantillons de sucres bruts de l'année 1934/35.

XII.

Sprawozdanie z pierwszego posiedzenia Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej.*)

w dniu 22 stycznia 1935 r.

Ustawa **Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienią Metod Analityki Cukrowniczej** [1]) przewiduje, iż w każdym kraju, który chce mieć prawo głosu w obradach i postanowieniach Komisji, winien być utworzony Komitet Krajowy, składający się z przedstawicieli organizacyj i instytucyj, interesujących się dziedziną analityki cukrowniczej oraz produkcją i zastosowaniem cukru. W październiku ubiegłego roku powołany został do życia Polski Komitet Krajowy do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej, do którego weszli:

od Związku Zawodowego Cukrowni b. Królestwa Polskiego, Wołynia, Małopolski i Śląska — P. Prezes Dr. L. Nowakowski i P. Dyr. Inż. A. Piotrowski;

od Związku Zachodnio-Polskiego Przemysłu Cukrowniczego—P. Dyr. Dr. H. Liciński i P. Dyr. Inż. T. Śliwiński;

od Instytutu Przemysłu Cukrowniczego — P. Prezes Dr. St. Grzybowski, p. Prof. K. Smoleński i p. Inż. M. Werkenthin;

od Politechniki Warszawskiej — p. Prof. A. Siwicki;

od Izby Przemysłowo-Handlowej w Warszawie—p. Inż. J. Zaleski.

W dniu 22 stycznia b. r. odbyło się pierwsze posiedzenie Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej, któremu przewodniczył p. Prezes Dr. St. Grzybowski.

Na posiedzeniu obecni byli p. Prof. K. Smoleński, p. Dyr. Inż. T. Śliwiński, p. Inż. J. Zaleski, p. Inż. M. Werkenthin. Reszta członków Komitetu usprawiedliwiła swoją nieobecność.

Przedewszystkiem Komitet rozpatrzył tymczasową **ustawę Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej.**

---

*) Gaz. Cukr., **76,** (1935), 117.

[1]) Gaz. Cukr., **70,** (1932), 434 i **72,** (1933), 264 oraz „Prace C. L. C. w latach 1932 — 1933“, 194.

Według uchwał VIII Zjazdu Komisji w Amsterdamie ustawa ta przyjęta została przez Komisję tylko tymczasowo i rozpatrzona będzie powtórnie na następnym zjeździe Komisji.

Polski Komitet zatrzymał się szczegółowiej na punkcie 3-im ustawy, dotyczącym składu komitetów krajowych oraz ich ustosunkowania się do Centralnego Organu Komisji. Polski Komitet postanowił zastosować się do ustawy Międzynarodowej Komisji i przyjąć ją w jej dzisiejszem brzmieniu jako tymczasową.

Na prezesa Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej wybrano p. Prezesa St. Grzybowskiego.

Organizacja komitetów krajowych przewiduje według ustawy wyznaczenie Przedstawiciela Komitetu, którego funkcją jest porozumiewanie się Komitetu z Centralnym Organem Komisji i podtrzymywanie z nim stałego kontaktu. Na Przedstawiciela Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej wybrano p. Prof. K. Smoleńskiego.

Funkcje sekretarza Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej spełniać będzie p. Inż. M. Werkenthin.

Na wniosek p. Dyr. T. Śliwińskiego postanowiono zwrócić się do Banku Cukrownictwa z prośbą o wydelegowanie na członka Polskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej osoby dobrze obeznanej z warunkami międzynarodowego handlu cukrem.

Według podziału głosów pomiędzy poszczególne kraje, jaki przewidziany jest w tymczasowej ustawie Międzynarodowej Komisji, Polska posiadać będzie 2 głosy w obradach i postanowieniach Komisji.

W następnym punkcie porządku dziennego rozpatrzono **uchwały VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej**, który odbył się w Amsterdamie w roku 1932[1]). Prof. K. Smoleński, który brał osobisty udział w Zjeździe, rozpatrzył poszczególne postanowienia Zjazdu i przedstawił, jakie znaczenie dla Polskiego Przemysłu Cukrowniczego posiadać będzie przyjęcie lub odrzucenie poszczególnych uchwał Zjazdu.

Zjazd Amsterdamski między innemi uchwalił zastąpienie dotychczasowej skali polarymetrów cukrowniczych, tak zwaną, skalę Ventzke'go, przez nową ściśle sprawdzoną **Skalę Międzynarodową.** Obszernie i jak najstaranniej w Ameryce, w Czechosłowacji oraz w Niemczech przeprowadzone badania wykazały, że normalny roztwór czystej sacharozy (26 *gr* w 100 cm^3 roztworu w temperaturze 20°) wykazuje na skali Ventzke'go polaryzację ok. 99,9 a nie 100 i że skalę nowobudowanych polarymetrów cukrowniczych należy zatem zmienić o 0,1. Przy używaniu zaś starych polarymetrów o skali Ventzke'go należy odważać 26,026 *gr* produktu, co równoznaczne jest z wprowadzeniem do polaryzacji poprawki o + 0,1% (0,1 procentu oznaczonej polaryzacji).

Taka zmiana skali polarymetrów, lub też zmiana normalnej odważki o 0,1% posiada małe znaczenie dla zwykłych analiz, wykonywanych w cukrowniach, natomiast dla rafineryj, a, co najważniejsze, dla międzynarodowego handlu cukrem surowym posiada już pewną wagę.

Jedna z dalszych uchwał Zjazdu Amsterdamskiego dotyczyła błędu, jaki popełniamy, dopełniając do kreski zawartość kolby, w której już się

---

[1]) Sprawozdanie z VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej, Gazeta Cukrownicza, 72, (1933), 264 oraz „Prace C.L.C. w latach 1932 — 1933“ 194.

znajduje strąt, wytworzony podczas klarowania roztworu cukru roztworem zasadowego octanu ołowiu. Istotna objętość roztworu, przeznaczonego do polaryzacji, jest wtedy zmniejszona o objętość strątu ołowiowego, przez co polaryzacja produktu zostaje zwiększona. Badania rozpoczęte w Ameryce i prowadzone obecnie również w Czeskim Instytucie Cukrowniczym, głównie w kierunku wyjaśnienia wielkości błędu dla cukrów surowych wykazały, że przy zastosowaniu roztworu zasadowego octanu ołowiu polaryzacja cukrów surowych zostaje zwiększona o ok. 0,1%. Błędu tego uniknąć można klarując roztwory cukrów surowych **suchym** zasadowym octanem ołowiu (specjalnie spreparowanym według przepisu Horn'a) po dopełnieniu kolbki do kreski.

Gdyby więc wprowadzić **Międzynarodową Skalę Cukrowniczą**, lub w przypadku dotychczas stosowanej skali Ventzke'go—normalną odważkę 26,026 *gr*, przez co dotychczasowa polaryzacja cukrów surowych zwiększyłaby się o 0,1% i gdyby jednocześnie zastosować klarowanie roztworów cukru surowego **suchym** zasadowym octanem ołowiu, przez co dotychczasowa polaryzacja cukrów surowych zmniejszyłaby się o ok. 0,1, to ostateczna polaryzacja cukrów surowych oraz ich „rendement" nie uległyby prawie żadnej zmianie, a wymaganiom międzynarodowej polarymetrji cukrowniczej uczynionoby w ten sposób zadość.

Polski Komitet Analityki Cukrowniczej uchwalił przyjąć **w zasadzie nową Międzynarodową Skalę Cukrowniczą,** a przy handlowych analizach cukrów surowych, wraz z wprowadzeniem Skali Międzynarodowej, zastosować klarowanie roztworów **suchym** zasadowym octanem ołowiu. Wprowadzenie tego postanowienia w życie w praktyce handlu cukrem surowym Polski Komitet uzależnia od zgody na przyjęcie Międzynarodowej Skali Cukrowniczej i klarowania suchym zasadowym octanem ołowiu ze strony krajów, nabywających polskie cukry surowe. Komitet postanowił zwrócić się do Banku Cukrownictwa z prośbą o przyjęcie na siebie starań o uzyskanie od krajów, nabywających polskie cukry surowe, zgody na wprowadzenie wymienionych uchwał do analiz cukrów surowych, kupowanych w Polsce.

Szczegółowe wyjaśnienia, dotyczące sprawy 100-tnego punktu polarymetrów cukrowniczych oraz klarowania roztworów cukrów surowych suchym zasadowym octanem ołowiu podane będą w „Gazecie Cukrowniczej".

Według Sprawozdania Czeskiego Komitetu Analityki Cukrowniczej, Międzynarodowa Skala Cukrownicza oraz klarowanie roztworów cukrów surowych suchym zasadowym octanem ołowiu już zostały w Czechosłowacji wprowadzone w życie.

Z punktu widzenia handlu cukrem surowym ważnemi są jeszcze następujące uchwały VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej, dotyczące konduktometrycznego oznaczania popiołu w cukrach surowych:

„Oznaczanie popiołu może być wykonywane w przyszłości bądź metodą chemiczną, bądź metodą konduktometryczną. Komisja uważa, że metodzie konduktometrycznej należy oddać pierwszeństwo. Każdy kraj ma swobodę decyzji, czy będzie stosował stężenie 5 *gr* czy 26 *gr* w 100 cm^3. W handlu międzynarodowym winna być zastosowana ta metoda i to stężenie, jakich sobie życzy strona kupująca, o ile inna umowa nie miała miejsca".

W tej sprawie Polski Komitet postanowił odłożyć decyzję do czasu wprowadzenia konduktometrycznej metody oznaczania popiołu w cukrach surowych przez inne kraje, zwłaszcza przez kraje, nabywające polskie cukry surowe.

Inne uchwały VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji większego znaczenia dla międzynarodowej analityki cukrowniczej dotychczas nie posiadają i przeważnie polecają tylko zbadanie tej lub owej metody analitycznej.

Uchwały VIII Zjazdu Międzynarodowej Komisji do Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej zostały w zasadzie przyjęte przez Komitet Polski.

Przechodząc do następnego punktu porządku dziennego, rozpatrzono **program prac przyszłego IX Zjazdu Międzynarodowej Komisji,** który ma się odbyć w Londynie w 1936 roku. Program ten z wymienieniem referentów każdego tematu oraz koreferentów (tylko polskich), jest następujący:

1. Statut i prawidła dodatkowe. Referent — Fr. Bates. Jeden z koreferentów — Prof. K. Smoleński.
2. Ważenie, pakowanie, pobieranie próbek i klasyfikacja cukrów. Referent—Dr. J. Vondrák. Jeden z koreferentów—Dyr. T. Śliwiński.
3. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach surowych. Referent — Prof. O. Spengler.
4. Oznaczanie cukru przemienionego i wpływ przegrzania na oznaczenie. Referent — L. Eynon.
5. Oznaczanie siły odbarwiającej i własności filtracyjnych węgli. Referent—Prof. K. Smoleński. Jeden z koreferentów—Dyr. T. Śliwiński.
6. Badanie melasu. Referent—Prof. E. Saillard. Jeden z koreferentów — Prof. K. Smoleński.
7. Zastosowanie metod refraktometrycznych do analizy cukrów. Referent — Dr. E. Landt.
8. Setny punkt polarymetru. Referent — Fr. Bates. Jeden z koreferentów — Prof. K. Smoleński.
9. Cechowanie kontrolnych płytek kwarcowych. Referent—O. Schönrock. Jeden z koreferentów — Prof. K. Smoleński.
10. Próby oceny wartości rafinacyjnej surowego cukru trzcinowego i buraczanego. Referent — Prof. O. Spengler. Jeden z koreferentów — Prof. K. Smoleński.
11. Uniknięcie błędów, spowodowanych przez klarowanie octanem ołowiu przy polaryzacji cukrów surowych. Referent—Dr. K. Šandera. Jeden z koreferentów — Inż. M. Werkenthin.
12. Oznaczanie rafinozy — Referent Dr. J. Vondrák.
13. Kolorymetrja w przemyśle cukrowniczym. Referent — Dr. V. Sazavsky.
14. Wartości dzielnika Clerget dla powszechnie stosowanych metod inwersyjnych. Referent — F. W. Zerban.
15. Oznaczanie wilgoci w cukrach i produktach cukrowniczych metodami suszenia. Referent — J. H. Lane.
16. Oznaczanie stężenia jonów wodorowych w zastosowaniu do produktów cukrowniczych. Referent—Prof. K. Smoleński. Jeden z koreferentów — Inż. M. Werkenthin.

Zatrzymując się na znaczeniu każdego z powyższych zagadnień dla Polskiego Przemysłu Cukrowniczego, Prof. K. Smoleński w krótkich słowach wyjaśnił obecny stan badań i wniosków w poszczególnych przypadkach. Komitet uznał, że z punktu widzenia handlu cukrem surowym następujące tematy posiadają największe znaczenie: tematy 2, 3, 4, 8, 11, 15, 16 a szczególniej temat 10 „o próbach oceny wartości rafinacyjnej surowego cukru buraczanego”.

Jednocześnie Komitet zwrócił się do Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego z prośbą o przeprowadzenie potrzebnych badań i dalszych wyjaśnień w sprawach, dotyczących oznaczania cukru przemienionego, oceny wartości rafinacyjnej cukrów surowych, oznaczania odczynu cukru, ewentualnie zapomocą wskaźników, dających wyniki bardziej wyraźne od fenoloftaleiny.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze już od dłuższego czasu zajmuje się porównaniem różnych metod oznaczania cukru przemienionego, wysuwając na pierwszy plan metodę **Babińskiego**. Przyjęcie tej lub innej metody oceny wartości rafinacyjnej cukrów surowych (dotychczas Centralne Laboratorjum Cukrownicze stosowało metodę Berlińskiego Instytutu) uzależnione jest od uzgodnienia międzynarodowego.

Komitet uznał sprawę oznaczania wilgoci w cukrach za sprawę dużego znaczenia. Poza tem na wniosek p. Dyr. Śliwińskiego Komitet postanowił zwrócić uwagę Międzynarodowej Komisji na kwestję sacharyny z zaproponowaniem wciągnięcia tego tematu do obrad Zjazdu.

Biorąc pod uwagę międzynarodowe uzgodnienie analityki cukrowniczej z jednej strony i cukrowniczy handel międzynarodowy z drugiej strony, Prof. K. Smoleński zaproponował porozumienie się z Centralnym Organem Międzynarodowej Komisji w sprawie rozszerzenia prac Komisji: a) na wszystkie produkty międzynarodowego handlu cukrowniczego, jak naprz. nasiona buraczane, wysłodki i t. d., które dotychczas nie były objęte programem obrad; b) na wszystkie materjały pomocnicze (węgle odbarwiające już znalazły miejsce w programie); c) na wszystkie przejściowe produkty fabrykacji cukru (takie tematy jak refraktometrja, kolorymetrja, oznaczanie pH dużoby zyskały, gdyby rozpatrywane były w zastosowaniu do wszystkich produktów cukrowniczych).

STRESZCZENIE.

Polski Komitet Analityki Cukrowniczej na pierwszem swem posiedzeniu postanowił przyjąć w zasadzie Międzynarodową Skalę Cukrowniczą, jednakże wprowadzenie tej skali, jak również wprowadzenie klarowania suchym octanem ołowiu oraz wprowadzenie konduktometrycznego oznaczania popiołu do analiz cukrów surowych uzależnić od przyjęcia tych metod w krajach, nabywających polskie cukry surowe. Pozatem postanowiono zastosować się do tymczasowej Ustawy Międzynarodowej Komisji dla Ujednostajnienia Metod Analityki Cukrowniczej.

Compte rendu de la première assemblée du Comité Polonais d'Analyses Sucrières.

Résumé.

Le Comité Polonais d'Analyses Sucrières décida dans sa première réunion d'accepter en principe l'Echelle Saccharimétrique Internationale. L'introduction de cette échelle ainsi que l'introduction de la clarification avec le sous-

acétate de plomb sec et du dosage conductimétrique des cendres dans l'analyse des sucres bruts doit cependant dépendre de l'application de ces méthodes dans les pays acheteurs des sucres bruts Polonais.

En outre le Comité décida de se conformer au Statut provisoire de la Commission Internationale d'Unification des Méthodes d'Analyse des Sucres.

XIII.

INŻ. WACŁAW REICHER.

Sprawozdanie działu analitycznego C. L. C. z r. 1934/35.*)

Sprawozdanie niniejsze obejmuje okres czasu od 1 października 1934 r. do 1 października 1935 r. t. j. jeden rok sprawozdawczy 1934/35.

W tablicy I podane jest ilościowe zestawienie analiz, wykonanych w tym roku oraz wciągu poprzednich 3-ch lat.

W tablicy II podane jest zestawienie analiz na rok sprawozdawczy z wyszczególnieniem analiz według rodzajów.

Dane zamieszczonych tablic wskazują, iż liczba analiz, wykonanych zarówno dla cukrowni, jak i dla firm postronnych w r. 1934/35 uległa znacznemu powiększeniu, w porównaniu z rokiem 1933/34 i utrzymała się na poziomie lat poprzednich t. j. 1931/32 i 1932/33.

Największe pozycje w ogólnej ilości wykonanych analiz stanowią: produkty cukrownicze, materjały opałowe (węgle), nasiona buraczane, smary i worki lniane.

W porównaniu z poprzednim rokiem sprawozdawczym liczba wykonanych analiz produktów tych zwiększyła się. W porównaniu natomiast z poprzedniemi latami, wyraźnemu zwiększeniu uległa liczba wykonanych analiz produktów cukrowniczych, nasion buraczanych i smarów.

Z pośród analiz produktów cukrowniczych, znaczną pozycję stanowią rozjemcze analizy cukrów surowych, wykonane na zlecenie Związku Zachodnio-Polskiego Przemysłu Cukrowniczego.

Liczba analiz nasion buraczanych wzrosła bardzo znacznie i przyczyn tego szukać należy w nieurodzaju i braku nasion na rynku, wskutek czego wzmocniono kontrolę nabywanych nasion, obawiając się nasion starych i źle kiełkujących.

Wreszcie zwrócić należy uwagę na pewien wzrost liczby analiz smarów, wśród których znaczną liczbę stanowią używane już smary turbinowe.

Zwyczajem lat ubiegłych podajemy w tablicy III poszczególne wyniki *analiz węgla*, ułożone według kopalń, na podstawie danych pochodzenia, otrzymanych od firm, nadsyłających węgle do badania. Z pośród 115 wykonanych analiz węgla, jedynie 67 próbek było wiadomego pochodzenia. Pomimo wielokrotnych próśb z naszej strony nie wszystkie firmy podają nam pochodzenie węgli, przez co utracona zostaje znaczna część materjału statystycznego.

---

*) Gaz. Cukr.. **78** (1936), 59.

TABLICA I.

Ogólne zestawienie liczby wykonanych analiz (oznaczeń) w latach 1931—1935.

Liczba analiz (oznaczeń) wykonanych dla:	Cukrowni i instytucyj cukrowniczych		Firm postronnych		Razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
w r. 1931/32	208	1227	76	388	284	1615
w r. 1932/33	190	1269	130	790	320	2059
w r. 1933/34	116	845	60	212	176	1057
w r. 1934/35	176	1182	115	568	291	1750

TABLICA II.

Zestawienie analiz z r. 1934/35, wyszczególnionych według rodzajów, z podziałem na analizy, wykonane dla cukrowni i firm postronnych.

Rodzaj analizowanego materjału	Cukrownie		Firmy postronne		Razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
Produkty cukrownicze (Melasy, cukry, . . .)	36	162	14	20	50	182
Materjały opałowe	61	237	54	201	115	438
Nasiona buraczane	41	481	17	204	58	685
Nawozy sztuczne	—	—	—	—	—	—
Smary, tłuszcze	12	67	8	17	20	84
Wody	4	46	2	6	6	52
Wapniaki, wapna	2	8	2	8	4	16
Osady, popioły, żuzle	3	9	—	—	3	9
Worki, tkaniny	15	160	7	56	22	216
Różne	2	12	11	56	13	68
Razem	176	1182	115	568	291	1750

TABLICA III.

Zestawienie wyników badania węgli kamiennych z r. 1934/35.

Nr. kolejny	KOPALNIA	Gatunek	% wilgoci	% popiołu w węglu		Ciepło spalania [wartość górna] dla węgla		Wartość opałowa [wartość dolna] dla węgla	
				pierwotnym	suchym	pierwotnego	suchego	pierwotnego	suchego
1	Artur	—	19,56	8,84	10,97	5237	6510	4946	6294
2	Bielszowice	miał	3,20	6,34	6.55	7393	7637	7161	7410
3	„	miał	3,45	11,33	11,74	6908	7155	6680	6940
4	„	—	3,95	5,07	5,28	7418	7723	7173	7493
5	„	groszek I	4,60	4,09	4,29	7504	7866	7255	7634
6	„	groszek II	5,19	7,17	7,56	7188	7582	6914	7357
7	„	miał	3,15	8,21	8,48	7245	7481	7011	7259
8	Brzeszcze	miał	10,63	14,12	15,80	5889	6590	5643	6386
9	Böer	miał	8,55	11,64	12,73	6123	6696	5878	6483
10	„	—	8,46	8,72	9,52	6394	6985	6141	6765
11	Czeladź	groszek II	9,18	5,42	5,97	6699	7376	6437	7148
12	„	groszek II	14,48	5,21	6,13	6147	7188	5864	6960
13	Emma	groszek II	5,41	6,90	7,29	7248	7663	7002	7438
14	Gische	groszek II	11,00	7,03	7,90	6294	7072	6029	6848
15	Gotthard	groszek	3,47	7,61	7,88	7175	7433	6938	7209
16	„	grysik	3,09	5,84	6,03	7424	7661	7185	7433
17	„	groszek	4,18	10,98	11,46	6805	7102	6574	6887
18	„	groszek I	4,13	3,88	4 05	7496	7819	7248	7586
19	„	groszek I	4,06	4,87	5,08	7426	7740	7181	7509
20	Hillebrand	—	3,19	8,21	8,48	7282	7522	7048	7300
21	„	pospółka	2,35	5,40	5,53	7568	7750	7329	7520
22	Hoym	grysik	10,44	8,96	10,00	6482	7238	6223	7019
23	„	grysik	10,23	8,71	9,70	6519	7262	6261	7042
24	„	grysik	10,55	8,28	9,26	6519	7288	6259	7068
25	„	grysik	10,04	9,12	10,14	6486	7210	6229	6991
26	„	grysik	9,92	8,65	9,60	6540	7260	6282	7040
27	„	grysik	9,93	8,36	9,28	6570	7295	6313	7075
28	„	grysik	9,74	8,82	9,77	6514	7217	6259	6997
29	„	grysik	10,25	8,94	9,96	6469	7208	6213	6989
30	Kazimierz	niesortowany	10,41	3,04	3,39	6683	7459	6410	7225
31	„	kostka I-a	10,88	2,15	2,41	6736	7558	6459	7321
32	„	kostka I-b	10,66	2,14	2,39	6752	7558	6476	7321
33	„	kostka II	10,35	2,43	2,71	6752	7532	6478	7295
34	„	orzech I	10,42	3,67	4,10	6662	7437	6390	7204

Ciąg dalszy tabl. III.

Nr. kolejny	KOPALNIA	Gatunek	% wilgoci	% popiołu w węglu		Ciepło spalania [wartość górna] dla węgla		Wartość opałowa [wartość dolna] dla węgla	
				pierwotnym	suchym	pierwotnego	suchego	pierwotnego	suchego
35	Kazimierz	orzech II	10,61	2,80	3,13	6717	7415	6444	7278
36	Król (Holzer)	groszek II	6,69	6,60	7,07	6921	7417	6671	7191
37	„	groszek I	5,20	9,51	10,03	6815	7189	6577	6970
38	„ Pole Wschodnie	groszek 10/15	4,40	6,92	7,24	7187	7518	6945	7292
39	„	drobny I	4,65	5,20	5,45	7248	7601	7001	7371
40	„	drobny II	4,49	6,10	6,39	7159	7496	6915	7269
41	„	groszek II	4,45	5,39	5,64	7239	7576	6993	7346
42	Libiąż	miał	20,51	12,30	15,47	4923	6193	4624	5972
43	Lithandra	groszek	3,09	5,84	6,03	7424	7661	7185	7433
44	„	grysik	3,02	6,72	6,93	7358	7587	7120	7361
45	Maks	—	8,99	5,08	5,58	6742	7408	6479	7178
46	„	groszek 20/10	7,65	3,58	3,88	6969	7546	6708	7313
47	Ks. Marja	grysik	7,71	8,45	9,16	6440	6978	6191	6757
48	Matylda Pole Zach.	groszek	3,23	7,43	7,68	7310	7554	7075	7329
49	„ Pole Wsch.	groszek	3,13	5,24	5,41	7445	7686	7203	7456
50	Modrzejów	groszek II	8,73	4,47	4,90	6973	7640	6711	7409
51	„	pospółka	7,93	8,04	8,73	6789	7374	6537	7152
52	„	groszek	8,39	4,18	4,56	6780	7401	6516	7169
53	„	groszek I	10,26	7,77	8,66	6331	7055	6070	6833
54	„	groszek I	9,04	4,23	4,65	6702	7368	6437	7136
55	Mysłowice	miał	13,14	4,75	5,47	6375	7339	6097	7109
56	Niemcy	groszek II	2,86	13,12	13,51	6829	7030	6607	6820
57	„	groszek 10/15	2,66	11,04	11,34	7108	7302	6883	7087
58	Niwka	—	9,52	6,66	7,36	6509	7193	6218	6968
59	Paryż	miał	15,86	6,70	7,97	5885	6994	5585	6750
60	„	miał	15,17	6,78	7,99	5945	7008	5644	6760
61	Polska	kęsy	7,81	5,99	6,50	6671	7236	6414	7009
62	Renard	—	13,92	6,07	7,05	6102	7089	5824	6863
63	Römer	groszek II	6,17	5,71	6,09	7220	7695	6969	7467
64	Śląsk	groszek II	3,32	6,41	6,63	7364	7617	7124	7390
65	„	groszek 10/15	3,22	5,60	5,79	7563	7815	7322	7586
66	Sobieski	—	17,03	12,57	15,15	5178	6241	4904	6034
67	Wujek (Kramsta)	groszek 20/10	4,76	7,76	8,15	6970	7318	6730	7094

TABLICA IV.

Zestawienie wyników badania nasion buraczanych z 1935 r.

Nr. kolejny próbki	Ilość kłębków w 1 *gr.* nasienia	% Wilgoci	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Liczba kiełków ze 100 kłębków		Liczba kiełków z 1 *gr.* kłębków	
				po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach
1	43	14,48	98,6	80	87	153	171	66	74
2	48	14,65	98,0	77	87	149	170	72	82
3	55	14,89	98,7	73	76	133	137	73	75
4	66	15,51	98,0	69	71	112	120	74	79
5	66	14,54	92,5	48	54	84	91	55	60
6	68	16,88	91,1	48	53	73	79	50	54
7	91	16,34	90,0	39	41	64	68	58	62
8	49	10,82	99,0	80	89	159	175	78	86
9	50	—	96,9	77	79	137	140	68	70
10	61	—	97,2	76	78	132	134	81	82
11	58	—	98,4	67	70	127	133	74	77
12	72	15,34	93,3	61	67	87	95	63	68
13	60	15,55	98,3	67	69	118	124	71	74
14	63	13,53	99,3	70	78	113	122	71	77
15	84	14,70	94,8	50	56	75	82	63	69
16	73	14,69	96,9	67	70	109	113	80	82
17	77	10,93	96,6	70	72	111	114	85	88
18	67	13,96	97,3	61	66	100	109	67	73
19	68	15,80	95,1	63	65	112	116	76	79
20	60	16,51	96,9	66	68	120	124	72	74
21	58	10,47	97,7	74	76	135	140	78	81
22	76	11,11	94,1	70	71	121	125	92	95
23	56	14,41	96,0	74	76	138	145	77	81
24	59	15,33	95,5	75	79	129	136	76	78
25	57	15,38	95,8	83	84	142	150	81	85
26	61	14,38	98,3	68	71	135	140	82	85
27	71	14,02	94,0	59	64	102	109	72	77
28	67	14,42	98,0	67	71	109	114	73	76
29	69	15,12	98,6	66	70	106	112	73	77

Ciąg dalszy tabl. IV.

Nr. kolejny próbki	Ilość kłębków w 1 *gr.* nasienia	% Wilgoci	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Liczba kiełków ze 100 kłębków		Liczba kiełków z 1 *gr.* kłębków	
				po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach
30	50	14,33	98,8	82	84	157	164	79	82
31	64	14,70	98,5	61	65	117	123	75	79
32	60	14,72	98,5	71	73	119	124	71	74
33	67	14,57	96,8	62	65	109	114	73	76
34	73	14,55	96,5	56	63	90	98	66	72
35	59	12,37	98,3	69	74	123	131	73	77
36	60	12,13	98,8	74	80	140	148	84	89
37	56	14,57	99,0	78	80	148	151	83	85
38	57	13,96	99,5	78	79	145	149	83	85
39	56	14,35	97,1	74	79	138	148	77	83
40	64	13,17	98,0	67	69	110	114	70	73
41	59	14,46	99,2	70	74	132	142	78	84
42	79	14,65	97,6	61	66	97	106	77	84
43	79	13,45	92,0	58	60	85	90	67	71
44	78	11,83	96,2	57	58	84	90	66	70
45	83	11,98	96,0	51	56	77	86	64	71
46	82	12,20	96,3	52	54	79	83	65	68
47	75	11,59	95,6	61	63	94	97	71	73
48	65	—	97,9	67	71	113	118	73	77
49	70	—	91,8	57	60	97	101	68	71
50	57	—	98,8	72	73	146	147	83	84
51	69	—	97,4	57	59	96	100	66	69
52	50	—	98,7	79	86	162	171	81	85
53	60	—	96,5	77	79	132	138	79	83
54	60	—	98,5	62	65	114	120	68	72
55	51	—	97,3	77	78	162	164	83	84
56	72	—	92,8	62	64	107	110	77	79

W tablicy IV zamieszczone są wyniki badania 56 próbek *nasienia buraczanego*, w tablicy zaś V ogólne średnie dla nasion buraczanych za r. 1934/35 i za 3 lata poprzednie. Z danych tablic tych można wnosić, iż cukrownie w r. 1935 rozporządzały jeszcze wyraźnie gorszemi nasionami, aniżeli w r. 1934; dotyczy to zarówno wielkości nasienia, jak i energji kiełkowania.

TABLICA V.

Średnie z wyników badania nasion buraczanych w latach 1931 — 1935.

ROK	Ilość kłębków w 1 *gr* nasienia	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Ilość kiełków za 100 kłębków		Ilość kiełków z 1 *gr* kłębków	
		po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach	po 6 dniach	po 14 dniach
1931	47	81	84	156	173	73	81
1932	49	82	85	159	165	78	81
1933	49	81	86	157	167	77	82
1934	54	74	79	137	145	74	78
1935	64	67	70	117	123	75	79

W tablicy VI podane są wyniki badania 2-ch próbek *kamienia wapiennego*, kieleckiego; oba kamienie wapiennego zaliczyć należy do bardzo dobrego gatunku.

TABLICA VI.

Zestawienie analiz kamieni wapiennych.

Pochodzenie kamienia	Wyniki analizy							Z wyliczenia		
	% CaO	% MgO	% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	% SiO_2	% SO_3	% CO_2	% *Wilg*	% $CaCO_3$	% $MgCO_3$	% $CaSO_4$
Kamieniołomy „Rykoszyn" i „Bukówka" Kieleckie	55,14	0,11	0,34	0,89	0,02	43,36	0,09	98,39	0,23	0,03
Tłuczeń marmurowy kielecki f. „Jagniątkowski	55,19	0,37	0,08	0,54	ślady	43,72	0,08	98,51	0,77	ślady

W związku z wprowadzeniem *worków lnianych* do ładowania cukru, wykonano w okresie sprawozdawczym badania wytrzymałości 16 próbek worków lnianych dla Związków Cukrowniczych, cukrowni i firm postronnych.

Używane oleje turbinowe.

W tablicy VII podane są wyniki badania 9-ciu próbek olejów turbinowych, w tem: 2-ch próbek olejów świeżych i 7-miu próbek olejów używanych.

Jak wiadomo, wiele cukrowni naszych od szeregu lat posiada zespoły turbogeneratorowe i siłą rzeczy w ostatnich czasach coraz częściej wyłania się sprawa oceny już używanych przez szereg kampanij olejów turbinowych. Sprawa ta jest dość trudna i skomplikowana. Centralne Laboratorjum Cukrownicze zajęło się ostatnio bliżej zagadnieniem oceny używanych olejów turbinowych i weszło w bliższy kontakt z fachowcami w tej dziedzinie. Na podstawie zebranych dotychczas informacyj można powiedzieć, że istnieją dość sprzeczne poglądy na tę sprawę i niema dotychczas dość pewnych i objektywnych kryterjów, na podstawie których możnaby było z dostateczną pewnością orzec, czy dany olej turbinowy nadaje się jeszcze do dalszego używania. Jeśli rozpatrzymy podane w tablicy VII wyniki badania olejów turbinowych świeżych i używanych, to dojdziemy do wniosku, że

TABLICA VII.

Wyniki badania olejów turbinowych

Rodzaj oznaczenia	Polskie Normy dla świeżych olejów turb.	Próbki olejów świeżych		Próbki olejów używanych						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ciężar właściwy w 15°	< 0,925	0,902	0,903	0,909	0,909	0,909	0,924	0,905	—	—
Wiskoza w 50°	< 4° E	2,90°E	2,72°E	3,20°E	3,12°E	3,16°E	3,99° E	2,93°E	—	—
Temp. zapłonu	> 170°	194°	193°	195°	195°	192°	193°	198°	—	—
Liczba kwasowa	< 0,1	0,02	0,02	0,11	0,11	0,10	0,10	0,18	0,11	0,40
Liczba zmydlenia	—	0,14	0,14	1,12	1,12	1,40	0,98	1,82	1,12	2,00
Liczba zesmalania (smołowa)	< 0,2%	—	—	0,37%	0,38%	0,37%	0,37%	0,44%	—	—
Popiół	< 0,01%	—	—	—	—	—	—	—	0,012%	0,003%
Odporność na emulgowanie w/g met. P. N.	Olej winien oddzielać się max. po 3 min.	Olej oddziela się po 1 min.	Olej oddziela się po 1 min.	Olej oddziela się po 5 min.	Olej oddziela się po 4 min.	Olej oddziela się po 4 min.	Olej oddziela się po 4 min.	Olej oddziela się po 2,5 min.	Olej oddziela się po 5,5 min.	Olej oddziela się po 3,5 min.
Zawartość stałych ciał obcych	Nie powinien zawierać	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	—	—

ciężar właściwy, temperatura zapłonu i wiskoza ulegają nieznacznym zmianom; wyraźniejsze różnice natomiast występują dla liczby kwasowej, zmydlenia i liczby, wyrażającej odporność danego oleju na emulgowanie z wodą. Zmiany tych liczb analitycznych dla oleju są wynikiem tak zwanego *procesu starzenia się* oleju, który zachodzi podczas jego pracy wskutek stykania się z tlenem powietrza i z powierzchniami metalicznemi. Wskutek starzenia się oleju w strukturze jego zachodzą zmiany, powstają produkty

utlenienia i polimeryzacji, mało rozpuszczalne w samym oleju, które ulegają wytrąceniu, tworząc osady. Poza tem powstają niewielkie ilości kwasów organicznych, które przy stałem stykaniu się z powierzchniami metalicznemi (szczególnie z miedzią, mosiądzem) dawać mogą mydła. Mydła takie z jednej strony zmniejszać mogą znacznie odporność oleju na emulgowanie, z drugiej zaś strony działają katalitycznie na proces starzenia się oleju.

Jak widzimy więc, wynikiem procesu starzenia się oleju turbinowego jest: 1) wydzielanie się osadów, które zazwyczaj bardzo ściśle przylegają do powierzchni i jeśli to ma miejsce w przewodach cyrkulacyjnych powodować może zmniejszenie się przekroju tych przewodów. Może to wywoływać zaburzenia w normalnym obiegu oleju turbinowego i dawać przykre konsekwencje wzrastania temperatury łożysk, 2) obecność mydeł w oleju turbinowym, które wybitnie wpływają na zmiejszenie odporności danego oleju na dawanie emulsji z wodą. Ta cecha używanego oleju niepożądana specjalnie jest w tych przypadkach, w których istnieje możliwość dostawania się wody do oleju.

Liczby analityczne, na których najwyraźniej odbija się proces starzenia się oleju, będą więc następujące: liczba kwasowa, liczba zmydlenia, zawartość popiołu i próba emulsyjna. Granice liczb tych są znormalizowane jedynie dla świeżych olejów turbinowych; po pewnym czasie, nawet krótkim, pracy oleju turbinowego liczby te wzrastają w porównaniu z liczbami odpowiadającemi olejom świeżym. Zachodzi teraz pytanie, przy jakiej wielkości liczb tych olej turbinowy uznać należy za nienadający się do użytku? Doszliśmy do punktu, w którym nie można dać bezwzględnie pewnej odpowiedzi. Istnieją coprawda odpowiednie liczby graniczne, podane przez Związek Elektrowni niemieckich, a mianowicie: liczba kwasowa 3,0; liczba zmydlenia 6,0 i popiół 0,050%, lecz poglądy różnych fachowców na liczby te, jak mógł się o tem piszący niniejsze przekonać, są bardzo sprzeczne. Jedni uważają je za wygórowane, inni — za niskie.

Należy również zaznaczyć tu, iż w ostatnich czasach mniejszą wagę przykłada się do próby emulsyjnej w badaniu laboratoryjnem, gdyż, jak się przekonano, zdarzają się przypadki, iż olej wykazujący w laboratorjum małą odporność na emulgowanie, w warunkach pracy fabrycznej zachowuje się zupełnie dobrze. Poza tem zwrócić należy uwagę i na to, że ta cecha oleju niepożądana jest głównie wtedy, gdy zachodzi dostawanie się wody do oleju turbinowego, co zależne jest od stanu turbiny i jej konstrukcji.

Z tego, co dotychczas powiedziano, wyraźnie widać, iż ocena używanego oleju turbinowego nie jest rzeczą łatwą i prostą; a w każdym razie nie można na podstawie stwierdzonej laboratoryjnie zmiany w którejkolwiek z własności badanego oleju orzekać o dalszej przydatności, czy też nieprzydatności oleju; należy przed i po każdej kampanji poddawać olej turbinowy, możliwie dokładnej analizie i wyniki analiz w kartotece danego oleju notować. Wtedy dopiero będziemy mieli możność dokładnego obserwowania zmian, jakie w oleju zachodzą i to nie tylko zmian ale i ich tempa.

Tego rodzaju obserwacje w połączeniu z obserwacjami pracy turbiny i zachowania się oleju danego w ruchu mogą dać pewniejsze, bardziej wszechstronne podstawy do oceny oleju. W roku bieżącym C. L. C. w dalszym ciągu zajmować się będzie sprawą oceny używanych olejów turbinowych oraz ich oczyszczania.

Z ciekawych ekspertyz, wykonanych przez Centralne Laboratorjum Cukrownicze w r. 1935 opisać należy następujące:

O sfermentowanym melasie.

Jedno z laboratorjów urzędowych pobrało próbkę melasu z cysterny pewnej cukrowni i wykonało analizę. W wyniku tej analizy okazało się, że wspomniany melas nie zawiera wcale sacharozy, zawiera ok. 22% glukozy; poza tem, jak głosiło świadectwo analizy, stwierdzono jakościowo obecność dekstryn. Na podstawie analizy tej wysnuto wniosek, iż wspomniany produkt nie był melasem, lecz rozcieńczonym syropem ziemniaczanym i z tego powodu czyniono cukrowni zarzuty. Sporna próbka przesłana została do C. L. C. gdzie wykonana analiza dała następujące wyniki:

Analiza zakwestjonowanego melasu.

	Liczone na melas bezpośrednio	Liczone na 100% s. s. melasu
Sucha substancja przez suszenie	45,6%	100%
Polaryzacja bezpośrednia . . .	+16,4	+36,0
Polaryzacja inwersyjna . , .	+17,6	+38,6
Cukrów redukujących, jako glukozy, bezpośrednio . . .	21,8%	47,8%
Cukrów redukujących, jako glukozy, po inwersji. . . .	22,0%	48,2%
Popiół węglanowy w-g Scheiblera	6,3%	13,8%
Azot ogólny	0,78%	1,71%
pH kolorymetrycznie	ok. 5,5	—
Zabarwienie w ° Stammera . .	333°St.	731°St.
Alkohol etylowy jakościowo .	obecny	—

Z analizy powyższej wynika niezbicie, że badana próbka przedstawia rozcieńczony melas, który uległ fermentacji, a nie syrop ziemniaczany.

Wniosek ten wysnuty został na następujących przesłankach:

1) na wysokiej zawartości popiołu, która wynosi 13,8% na 100% suchej substancji. podczas gdy zawartość popiołu w syropach ziemniaczanych nie przekracza 1%. 2) na wysokiej zawartości azotu, która wynosi 1,7% na 100% s. s., podczas gdy w syropach ziemniaczanych zawartość azotu nie przekracza 0,5%. 3) na wysokiem zabarwieniu, wynoszącem 731°St., właściwem melasom, podczas gdy syropy ziemniaczane są prawie bezbarwne lub zabarwione na kolor słabo żółty.

Z polaryzacji bezpośredniej i inwersyjnej oraz z oznaczeń cukrów redukujących przed i po inwersji wynika, że badany melas nie zawiera już sacharozy, która uległa inwersji na glukozę i fruktozę w procesie fermentacji.

Z zestawienia ilości cukrów redukujących i polaryzacji wynika, że badany melas zawiera prawie wyłącznie glukozę, fruktoza zaś uległa fermentacji. Zaznaczyć tu należy, iż znanym faktem jest, że z mieszaniny glukozy i fruktozy, ta ostatnia o wiele łatwiej ulega zmianom chemicznym i biologicznym np. fermentacji, glukoza zaś może pozostać niesfermentowana, szczególnie w dużem stężeniu.

W przypuszczeniu, że fruktoza uległa sfermentowaniu na produkty lotne a glukoza pozostała niezmieniona, znaleźlibyśmy według naszej analizy następujący, pierwotny skład niesfermentowanego melasu w przeliczeniu na 100% s. s.:

Cukrów jako sacharozy (zarazem—czystość)	63,5%
Popiołu węglanowego	9,7%
Azotu ogólnego	1,2%
Zabarwienie	511°St.

Jeśli porówna się powyższe wyniki, z wynikami badań polskich melasów, podanych przez prof. K. Smoleńskiego w „Pracach C. L. C." z lat 1926—1931 str. 299:

	od	do
Czystość	56,2	64,9
Popiół węglanowy	8,2%	12,1%
Azot ogólny	1,5%	2,1%
Zabarwienie	161°St.	854°St.

to należy dojść do wniosku, iż badana próbka jest rzeczywiście melasem, który uległ częściowemu rozkładowi oraz, że nie zawiera ona dodatku syropu ziemniaczanego.

Co się tyczy stwierdzenia przez wspomniane laboratorjum w badanym melasie obecności dekstryn, składnika charakterystycznego dla syropu ziemniaczanego, to należy wyjaśnić, iż metoda jakościowego stwierdzenia obecności dekstryn, polega na traktowaniu badanych roztworów 95% alkoholem, podczas którego dekstryny ulegają wytrąceniu. Jednakże przy takiem traktowaniu roztworu melasu, zostaje z niego również wytrącony obfity osad rozmaitych substancyj, zawartych zawsze w melasie a nie będących dekstrynami. Wreszcie stwierdzić należy, że gdyby w badanej próbce rzeczywiście zawarte były dekstryny w jakichkolwiek ważkich ilościach, to polaryzacja po inwersji ulegałaby zmniejszeniu, zawartość zaś cukrów redukujących wyraźnemu zwiększeniu. Analiza zaś nasza nie wykazała ani jednego, ani drugiego.

O zamokniętych workach lnianych.

Ekspertyza niniejsza dotyczyła lnianych worków do ładowania cukru. Worki te, użyte przez cukrownię do ładowania cukru, okazały się poplamione i w miejscach tych pękały. Cukrownia reklamowała worki te w fabryce, które je dostarczyła; fabryka zaś twierdziła, że worki zostały poplamione w cukrowni i w wyniku sporu tego kilka worków poplamionych nadesłano do C. L. C. celem zbadania i wydania orzeczenia. Oczywistą jest rzeczą, że badanie takie, którego wyniki nie mogą dać odpowiedzi w jakim miejscu i kiedy worki mogły być poplamione, musiało pójść w kierunku ewentualnego stwierdzenia w miejscach poplamionych obecności pewnych substancyj zazwyczaj obecnych czy to w cukrowni (np. cukier) czy też fabryce produkującej worki.

W nadesłanych próbkach worków nieużywanych stwierdzono, iż przy złożeniu worków na pół, plamy znajdują się w 4-ch miejscach odpowiadających sobie (nawskroś). To spostrzeżenie świadczyłoby o tem, że plamy powstały na tkaninie worków już po ich uszyciu i po złożeniu. Tkanina worków w miejscach poplamionych była mniej elastyczna, sztywniejsza, aniżeli w miejscach normalnych. W miejscach poplamionych tkaniny występował zapach pleśni, wyraźnie odmienny od normalnego zapachu tkaniny worków.

Badanie wytrzymałości tkaniny worków w miejscach poplamionych i zdrowych wykazało, iż w miejscach poplamionych wytrzymałość tkaniny jest mniejsza o 14—20%, aniżeli w miejscach zdrowych, jak wskazują następujące wyniki:

	Tkanina normalna średnio	Tkanina poplamiona średnio
Wytrzymałość osnowy w *kg.* przy zrywaniu paska długości 20 *cm.* szerokości 5 *cm.*	58,7	46,7
Wytrzymałość wątka w *kg.* przy zrywaniu paska długości 20 *cm.* szerokości 5 *cm.*	56,5	48,8

W celu przekonania się, jaka była przyczyna powstania plam na workach, przygotowano w jednakowych warunkach wyciągi wodne z miejsc poplamionych oraz z miejsc zdrowych tkaniny worków. Wyciągi te poddano następującemu badaniu:

1) Wykonano reakcję z α-naftolem na obecność węglowodanów.
2) Wykonano reakcję *Seliwanowa* na obecność sacharozy (fruktozy).
3) Oznaczono zdolność redukcyjną przed i po hydrolizie.
4) Oznaczono *pH* wyciągów.
5) Oznaczono zawartości suchej substancji i
6) Oznaczono zawartość popiołu.

Wyniki otrzymano następujące: reakcja α-naftolem dla obu wyciągów wypadła dodatnio; reakcja *Seliwanowa* — dla obu wyciągów *ujemnie*; oba wyciągi w jednakowym stopniu redukowały słabo płyny *Fehlinga* przed hydrolizą, silniej zaś po hydrolizie; *pH* wyciągów wynosiło ok. 6,2—a więc odczyn ich był bliski obojętnego. Wreszcie w obu wyciągach znaleziono prawie jednakową zawartość suchej substancji oraz popiołu.

Porównawcze zatem badanie obu wyciągów wodnych nie wykazało obecności sacharozy, ani też innych substancyj obcych w poplamionych miejscach tkaniny worków, mogących naruszyć wytrzymałość włókna tkaniny. Dodatnia reakcja z α-naftolem, jaką wykazują substancje wyługowane wodą z tkaniny, jak i pewna ich zdolność redukcyjna prawdopodobnie pochodzą od związków pektynowych, zawartych we włóknie lnianem.

Reasumując powyższe należy dojść do następujących wniosków:

1) Worki nadesłane do badania nie były używane do przechowywania cukru.

2) Worki te nie były poplamione żadnym sokiem ani też innym produktem cukrowniczym, zawierającym cukier.

3) Plamy na workach powstały, według wszelkiego prawdopodobieństwa, wskutek ich zamoknięcia, w następstwie czego na zamoczonych miejscach rozwinęły się drobnoustroje (grzybki pleśniowe), które zaatakowały włókno tkaniny i osłabiły je.

Z ciekawych analiz zanotować jeszcze należy badanie nacieków z komunikacji odprowadzającej parę z kotła parowego jednej z cukrowni. Głównemi składnikami nacieków tych okazały się: mleczan wapnia i chlorek sodowy. Z tego rodzaju naciekami kilkakrotnie już spotykało się C. L. C. i obszerne badanie ich opisane jest w pracach C. L. C. z lat 1928 — 31 str. 595 w artykule p. t. „Niezwykłe osady z wysączyn kotłów parowych". Prof. *K. Smoleński* i inż. *W. Reicher*.

Niezależnie od opisanych analiz i badań, dział analityczny C. L. C. wykonał pracę nad wyborem nowej metody do oznaczania sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego, zawartych obok siebie w mieszaninach. Praca ta wykonana została w związku z wprowadzeniem podatku akcyzowego od syropu ziemniaczanego i koniecznością ilościowego oznaczania wyżej wspomnianych składników w eksportowanych produktach cukierniczych, przy których zwracany jest podatek akcyzowy, inny dla cukru i inny dla syropu ziemniaczanego. Wybrana została metoda *Kruisheer'a*, którą sprawdzono na szeregu doświadczeń i zapomocą której wykonano analizy kilku produktów cukierniczych. Metoda ta opisana jest w G. C. Nr. 27/28 str. 5 z r. 1935 w artykule p. t. „Oznaczanie sacharozy, cukru przemienionego i syropu ziemniaczanego (cukru skrobiowego), zawartych obok siebie w mieszaninie, według metody *Kruisheer'a*".

Na zakończenie składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za rady i wskazówki, z których w pracy mej korzystałem.

STRESZCZENIE.

Autor podaje sprawozdanie z działalności analitycznego działu C. L. C. z roku 1934/35. W tablicach I i II podane są zestawienia liczb wykonanych analiz i oznaczeń analitycznych z podziałem na poszczególne rodzaje analizowanych materjałów; główne pozycje stanowią materjały opałowe, nasiona buraczane, produkty cukrownicze, worki lniane i smary. W tablicy III zestawione są wyniki analiz 67 próbek węgli kamiennych; w tablicach IV i V — badania nasion buraczanych, w tablicy VI — kamieni wapiennych i wreszcie w tablicy VII — wyniki badania 9 próbek olejów turbinowych. W dalszym ciągu sprawozdania rozpatrzona jest obszernie sprawa oceny używanych olejów turbinowych oraz opisane ekspertyzy dotyczące: przypadku częściowego sfermentowania melasu i zamokniętych worków lnianych.

Compte rendu de la Section Analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

par l'Ingénieur W. REICHER.

Résumé.

L'auteur présente un compte rendu de la section analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise pour l'année 1934/35. Les chiffres des tableaux I et II donnent le nombre des différentes analyses et déterminations analytiques exécutées pendant ce temps; les analyses sont groupées selon les matières analysées. Les groupes les plus importants sont ceux des combustibles, des graines de betteraves, des produits de sucrerie, des sacs de lin et des huiles de graissage. Le tableau III contient les analyses de 67 échantillons de charbons; les tableaux IV et V — les résultats des essais des graines de betteraves; le tableau VI — les analyses des pierres à chaux et enfin le tableau VII — les

résultats des essais de neuf échantillons d'huiles pour turbines à vapeur. La suite du compte rendu contient un examen détaillé de la question de l'appréciation des différentes huiles employées pour les turbines à vapeur ainsi qu'une description des expertises faites dans le cas d'une fermentation partielle d'une mélasse et dans le cas de sacs de lin mouillés.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Styczeń 1936 r.

SPIS RZECZY.

TABLE DES MATIERES.

SPIS RYSUNKÓW.

LISTE DES FIGURES.